# НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 666.638, 666.651, 666.652

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА

© Канд. техн. наук Е.М. Дятлова<sup>1</sup>, Р.В. Головач<sup>1</sup>, канд. техн. наук Н.Н. Гундилович<sup>1</sup>, канд. техн. наук Р.Ю. Попов<sup>1</sup>, канд. техн. наук О.А. Сергиевич<sup>1</sup>, А.В. Бука<sup>1</sup>, канд. техн. наук А.А. Шевченок<sup>2</sup>, А.Н. Мариненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь <sup>2</sup>Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь

В работе изучены процессы фазообразования ортоферрита висмута, полученного методом нитрат-цитратного экзотермического синтеза, при различных температурно-временных параметрах термообработки и соотношении восстановителя к окислителю. На основе характеристик дифрактограмм рассчитаны диаметр частиц и размеры кристаллической решетки полученного ортоферрита висмута. Установлена зависимость гранулометрического состава порошков от продолжительности и способа диспергации синтезированного ортоферрита висмута. Изучена структура полученных керамических материалов, определены их физико-химические и электрофизические свойства.



Дятлова Е.М.

Ключевые слова: ортоферрит висмута, мультиферроик, модифицирующая добавка, фазообразование, структура, электрофизические свойства, керамические материалы.

In this work the processes of phase formation of bismuth orthoferrite obtained by solution combustion synthesis have been studied at various temperature-time parameters of heat treatment and the ratio of the reducing agent to the oxidizing agent. On the basis of the characteristics of the diffraction patterns the particle diameter and the size of the crystal lattice of the obtained bismuth orthoferrite were calculated. The dependence of the powders granulometric composition on the duration and dispersion method of the synthesized bismuth orthoferrite has been established. The structure of the obtained ceramic materials has been studied, their physicochemical and electrophysical properties have been determined.

*Keywords:* bismuth orthoferrite, multiferroic, modifying additive, phase formation, structure, electrophysical properties, ceramic materials.

#### Введение

Развитие приборостроительной отрасли неразрывно связано с прогрессом в области разработки и исследований новых радиоэлектронных материалов, значительная часть которых может изготавливаться с применением методов керамической технологии.

Важнейшими требованиями к новым материалам для микроэлектроники являются высокие эксплуатационные характеристики, простота и надежность синтеза и использования, универсальность, позволяющая как сочетать дан-

Огнеупоры и техническая керамика · № 11-12 · 2021

ные материалы с различными видами подложек, так и использовать их как индивидуальное изделие, а также экономичность и низкое энергопотребление.

В последние годы чрезвычайно востребованными являются керамические мультиферроики (или ферроэлектромагнетики) благодаря уникальному сочетанию сегнетоэлектрических и магнитных характеристик [1—3].

Связь между электрической и магнитной подсистемами (магнитоэлектрический эффект) дает возможность управлять магнитными свойствами мультиферроиков электрическим полем и,



Гундилович Н.Н.

Попов Р.Ю.

наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. Это и определяет их перспективность для практического применения. В частности, новой областью микроэлектроники является спинтроника. Спинтроника позволила создать считывающие головки для жестких дисков с более высокой плотностью записи информации, а также сенсоры магнитного поля и новое поколение магнитной памяти MRAM (Magnetic Random Access Memory) [4, 5].

Мультиферроиками преимущественно являются соединения со структурой шпинели, граната или перовскита. Наиболее перспективными из них являются соединения со структурой перовскита, но на данный момент таких соединений известно немного. Характерными примерами мультиферферрониобаты роиков являются: (Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>), ферровольфраматы (Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>), кобальтовольфраматы ( $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$ ), ферриты (BiFeO<sub>3</sub>), ванадаты (PbVO<sub>3</sub>), манганаты  $(BiMnO_3)$  [6].

Одним из наиболее изучаемых и широко используемых мультиферроиков в настоящее время является феррит висмута BiFeO<sub>3</sub> (BFO), который представляет собой двойной перовскит со сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа (G-типа) с достаточно высокими температурами антиферромагнитного  $(T_K \sim 1100 \text{ K})$  и сегнетоэлектрического  $(T_K \sim 1100 \text{ K})$  фазовых переходов, что делает возможным его использование в широком диапазоне температур, включая комнатные [7, 8].

В объемном виде BiFeO<sub>3</sub> обладает ромбоэдрически искаженной структурой перовскита. Элементарная ячейка может быть представлена как гексагональном, так и в псевдокубическом виде. В псевдокубическом представлении элементарная ячейка содержит две структурные единицы. Атомы кислорода располагаются в центрах граней кубического каркаса из ионов висмута, в то время как гексагональную ячейку можно представить как ячейку, образованную диагоналями граней ячейки перовскита.

В искаженной псевдокубической ячейке перовскита ионы  $Fe^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  смещены от своих центросимметричных положений вдоль направления ([111]<sub>c</sub>). Было обнаружено, что феррит висмута

имеет спонтанную поляризацию вдоль этого направления. В объемном феррите висмута проблема утечки заряда возникает из-за нестехиометрии и дефектов кристаллической решетки, что и ограничивает практическое применение этого материала в виде объемного кристалла [9, 10]. Антиферромагнитное упорядочение вдоль кристаллографического направления ([111]с) представляет собой упорядочение G-типа, для которого маг-Fe<sup>3+</sup> моменты нитные ионов в ближайших и следующих позициях антипараллельны и параллельны соответственно. В то время как слабый ферромагнетизм и линейный магнитоэлектрический эффект разрешены симметрией в BFO, они не наблюдаются в объемных образцах. Это связано с длинноволновой модулированной спиновой структурой, которая представляется собой циклоиду с периодом около 62 нм. Эта структура приводит к нулевой остаточной намагниченности, однако ситуация может быть различной в тонких пленках и наночастицах. Таким образом, слабый ферромагнетизм наблюдается в тонких пленках и связано это с разрушением спиральной структуры. Для наночастиц была установлена повышенная намагниченность. Это объясняется поверхностной индуцированной намагниченностью, связанной с нескомпенсированными спинами, увеличением перекоса из-за деформации решетки нанокристаллов, ферромагнетизмом, вызванным явным дефицитом атомов кислорода или неполной спиралью магнитного порядка в виде частиц размером менее чем 62 нм [7].

Феррит висмута BiFeO<sub>3</sub> является одним из немногих материалов, проявляющим как сегнетоэлектрическое, так и антиферромагнитное упорядочение (со слабым ферромагнитным вкладом) при комнатной температуре, что необходимо для практического применения мультиферроиков. Однако несоразмерность сегнетоэлектрического и циклоидного магнитного упорядочения приводит к практически полному подавлению магнитоэлектрического эффекта в объемных материалах BiFeO<sub>3</sub>. Переход к соразмерному ферромагнитному упорядочению требует огромных магнитных полей не менее 20 Тл.

В литературе появились сведения об аномально высоких значениях намагниченности, электрической поляризации и магнитоэлектрического эффекта, которых удалось достичь в тонких пленках феррита висмута BiFeO<sub>3</sub>, полученных методом лазерного напыления. Предполагается, что сильные эпитаксиальные напряжения в таких пленках должны приводить к разрушению несоразмерной магнитной циклоиды [2, 8].

При синтезе мультиферроиков особый интерес представляет создание наноразмерных субстанций с управляемыми структурой и свойствами.

В настоящее время для получения мультиферроиков используются различные методы, к ним относятся: высокотемпературное спекание, гидротермальный синтез, химическое соосаждение, золь-гель метод, механоактивация, нитрат-цитратный метод и др.

Среди специфических технологий энергоэффективный метод нитрат-цитратного экзотермического синтеза имеет ряд преимуществ: высокая скорость реакции (синтез занимает всего несколько часов в зависимости от применяемой температуры), дешевизна (не требуется больших затрат энергии как в механохимической активации), простота, возможность получения наноразмерных материалов.

Целью данной работы является синтез и исследование мультиферроидных микро- и наноматериалов для получения функциональных покрытий, нанокомпозитов и других элементов электронной техники.

В качестве объекта исследований выбран ортоферрит висмута с модификаторами его структуры оксидами редкоземельных элементов.

# Материалы и методы исследования

Исходными компонентами являлись кристаллогидраты нитрата железа — Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4111) и нитрата висмута — Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4110). В качестве восстановителя для проведения окислительно-восстановительных реакций использовалась лимонная кислота — C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O (ГОСТ 908), а в качестве дополнительного окислителя — нитрат аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (ГОСТ 29302).

Составы смесей компонентов были рассчитаны на основании уравнения реакции (1):

Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + +  $2C_6H_8O_7$  +  $NH_4NO_3$  +  $0,5O_2$  = = BiFeO<sub>3</sub> +  $12H_2O$  +  $5N_2$  +  $12CO_2$ . (1)

Опытные смеси характеризовались различным содержанием (избытком) восстановителя (лимонной кислоты), которое выражалось коэффициентом  $\varphi$  мольным отношением восстановителя к окислителю (значение  $\varphi$  изменялись от 1 до 1,5). Это позволило найти оптимальные условия для обеспечения полного протекания реакции синтеза и, одновременно, восстановления оксидов азота до N<sub>2</sub>.

Для синтеза материалов на основе феррита висмута готовились стехиометрические растворы нитратов соответствующих металлов в азотной кислоте, а также растворы лимонной кислоты в качестве восстановителя и нитрата аммония в качестве окислителя. В одной емкости нитрат висмута и лимонная кислота были растворены при нагревании на электрической плитке в азотной кислоте, а в другой — нитрат железа и нитрат аммония в небольшом количестве воды. Полученные растворы смешивались и продолжали нагреваться на электрической плитке до образования геля. После этого образовавшиеся гели медленно обезвоживались в термопосуде на электрической плитке до полной потери воды, одновременно с этим происходила экзотермическая реакция.

Полученные порошки измельчались в агатовой ступке для разрушения образовавшихся агрегатов и прокаливались в электрической печи марки «SNOL 30/1300» при температуре около  $400 \pm 50$  °C, после чего измельчались повторно.

Для приготовления пресс-порошка в синтезированные материалы в качестве связки вводился этанол (8,0 мас. % сверх 100 %) с добавлением метанола (2.0 мас. %). Прессование опытных образцов осуществлялось двухступенчатым методом на лабораторном прессе марки ИП-100 при удельном давлении прессования 150 ± 5 МПа. Отпрессованные образцы зачищались с боковых поверхностей и подсушивались в естественных условиях в течение суток. После этого образцы подвергались повторному высокотемпературному спеканию в электрической печи при температуре 800 °С со скоростью подъема температуры 10 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Определение кажущейся пористости, плотности, водопоглощения синтезированных материалов выполняли по ГОСТ 2409 методом насыщения и гидростатического взвешивания.

Фракционный состав полученных тонкодисперсных порошкообразных материалов определялся лазерным анализатором Analizette 22 MicroTec (Fritsch GmbH, Германия).

Исследование структуры проводилось с применением метода электронной микроскопии, которая осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Япония) с системой химического анализа JEOL EDX JED-2201 (Япония).

Удельное объемное электрическое сопротивление. Определение удельного объемного сопротивления проводили на образцах в форме дисков диаметром 12 мм, толщиной 3 мм. Значения сопротивления измерялись с помощью зеркального гальванометра (метод непосредственного отклонения, метод сравнения отклонения и метод зарядки конденсатора, ГОСТ 30421).

Определение диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и активного сопротивления. Диэлектрическую проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и активное сопротивление определяли на измерителе иммитанса Е7-23 (ГОСТ 30421).

Температуры точек Кюри и Нееля определялись исходя из данных, полученных при измерении удельного объемного сопротивления, диэлектрической

Рис. 1. Дифрактограммы образцов оптимального состава. прошедших термообработку при различных температурах и времени прокаливания. Температурновременные параметры: 0 — не обожженный; - 800 °C (10 мин); 1-2-650 °С (180 мин); - 800 °C (30 мин); — 900 °C (30 мин)



проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Так как в данных точках вышеуказанные свойства достигают максимума, то определение критических температур является очень точным.

Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Вгикег с использованием CuK<sub> $\alpha$ </sub>-излучения при комнатной температуре в диапазоне углов 2 $\Theta$  = 20—80°. Расшифровка дифрактограмм проводилась по рентгенометрической картотеке. Определялись углы отражения ( $\Theta$ ) и межплоскостные расстояния *d*, соответствующие дифракционным максимумам.

#### Результаты и их обсуждение

Для исследования минералогического состава синтезированных образцов ортоферрита висмута, полученных на основе составов с различным соотношением восстановителя и окислителя (ф), был проведен их рентгенофазовый анализ. При анализе дифрактограмм видно, что основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является ортоферрит висмута (BiFeO<sub>3</sub>) в орторомбической полиморфной модификации (пространственная группа R3c). Также для всех образцах отмечено наличие рефлексов, которые можно отнести к примесной кристаллической фазе Ві25 FeO30. Наименьшее содержание примесной фазы отмечено в образце состава с коэффициентом  $\phi = 1,3$ , который был выбран в качестве оптимального для проведения дальнейших исследований.

Далее образцы синтезированной композиции этого состава прокаливались при различных температурно-временных параметрах: 650 °С (180 мин), 800 °С (10 мин), 800 °С (30 мин), 900 °С (30 мин). Также для сравнения был взят необожженный образец. Фазовый состав образцов исследовался с помощью РФА, результаты которого представлены на рис. 1. Согласно представленным данным основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является феррит висмута (BiFeO<sub>3</sub>), кроме того присутствуют дополнительные очень незначительные пики, которые можно отнести к примесной фазе Ві25 FeO39. По результатам РФА установлено, что оптимальным сочетанием температуры и времени прокаливания является 800 °C с выдержкой 30 мин, так как опытный образец содержит минимальное количество побочной фазы.

Структурные особенности синтезированных композиций для выбранных выше температурно-временных параметров изучены с помощью ИК-спектроскопии, результаты которой представлены на рис. 2. На ИК-спектрах поглощения исходного синтезированного ортоферрита висмута наблюдаются 3 полосы поглощения с экстремумами при 383—87 см<sup>-1</sup>, 441—445 см<sup>-1</sup> и 540— 579 см<sup>-1</sup> отвечающие валентным  $(540-579 \text{ см}^{-1})$  и деформационным (441—445 см<sup>-1</sup>) колебаниям связей Fe-O и колебаниям связей Bi-O  $(383-387 \text{ см}^{-1})$  в его кристаллической структуре. При увеличении температуры термообработки экстремумы колебания связей Bi-O снижаются и при 900 °С исчезают. Напротив, экстремумы деформационных колебаний Fe—O становятся более четкими при повышении температуры и времени выдержки.

По формуле Шеррера (2) с использованием индексов Миллера на основе характеристик дифрактограмм были рассчитаны диаметр частиц и размеры кристаллической решетки для образцов, прошедших обработку при различных температурно-временных параметрах. Полученные данные приведены в табл. 1.

$$d = K\lambda/(B\cos\theta), \qquad (2)$$

где d — средний размер частиц, нм; K — постоянная Шеррера;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения; B — ширина рефлекса по полувысоте;  $\theta$  — угол дифракции.

Как видно из табл. 1, все исследованные материалы характеризуются нанокристаллической структурой с размерами кристаллитов в диапазоне 23---86 нм. При термической обработке образцов происходит рост размера кристаллитов, как с повышением температуры, так и с увеличением времени выдержки. При этом параметры кристаллической решетки по оси «а» практически не изменяются, но по оси «с» несколько увеличиваются, что свидетельствует о повышении степени тетрагональности перовскитовой структуры ортоферрита висмута, что в свою очередь оказывает влияние на сегнетоэлектрические характеристики материала.



С помощью сканирующей электронной микроскопии была изучена микроструктура синтезированных образцов: исходного BiFeO<sub>3</sub>, синтезированного нитрат-цитратным методом и подвергнутого термической обработке при 800 °C (30 мин), которая представлена на рис. 3.

Как видно на рис. 3 a, образец керамики исходного состава ортоферрита висмута имеет рыхлую высокопористую структуру, агрегаты мелких кристаллов не имеют четких размеров и границ, что характерно для структуры материалов, полученных методом экзотермического синтеза в растворах. После термообработки при 800 °С структура BiFeO<sub>3</sub> (рис. 3 b) претерпевает значительные изменения, происходит диспергация рыхлых агрегатов, отчетливо видны мелкие кристаллы наноразмерного диапазона.

Для более детального исследования дисперсности синтезированных материалов использовался метод лазерной гранулометрии. На рис. 4 представлены дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута.

Таблица 1. Значения параметров кристаллической решетки (а, с)
и диаметра частиц (d) для образцов материала на основе BiFeO <sub>3</sub> ,
прошедших обработку при различных температурно-временных параметрах

а, нм	с, нм	d, нм
0,5347	1,3599	23,05
0,5348	1,3686	43,18
0,5353	1,3601	29,69
0,5348	1,3625	57,02
0,5348	1,3667	85,94
	а, нм 0,5347 0,5348 0,5353 0,5348 0,5348	а, нм с, нм   0,5347 1,3599   0,5348 1,3686   0,5353 1,3601   0,5348 1,3625   0,5348 1,3667

Рис. 2.

ИК-спектры образцов оптимального состава, прошедших термообработку при различных температурах и времени прокаливания. Температурновременные параметры:

1 — 900 °С (30 мин);

- 2 800 °С (30 мин);
- 3 800 °С (10 мин);
- 4 не обожженный

#### НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Рис. 3.

Микроструктура образцов ортоферрита висмута: исходного (а) и прошедшего термообработку (б)

#### Рис. 4.

Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута

80

70

60

50

40

30

20

10 0

0,1



Размер зерен синтезированного ВiFeO<sub>3</sub> колеблется от 30 до 250 мкм, при этом 75 % — это частицы с размером до 60 мкм. Дифференциальная гистограмма зернового состава свидетельствует о наличии двух максимумов при 50 мкм (12 %) и 175 мкм (4 %).

0,5

1

5

10

50

100

Были исследованы различные варианты диспергации синтезированного ортоферрита висмута: ручное растирание в агатовой ступке; термообработка, помол в планетарной мельнице. При растирании порошка BiFeO<sub>3</sub> в агатовой ступке в течение 1 ч (рис. 5) зерновой состав остается двухфракционным, но максимальный размер зерен уменьшается до 48 мкм, и сдвигаются максимумы на дифференциальной кривой до 37 мкм (14,5 %) и 10 мкм (4 %), появляются частицы наноразмерного диапазона (<0,1 мкм).

16

14

12

10

8

6

4

0

1000

500

[µm]

Как видно на рис. 6, термообработка синтезированного BiFeO<sub>3</sub> при температуре 450 °C оказывает влияние на его



#### Рис. 5.

Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута с растиранием его в агатовой ступке в течении 1 ч



#### НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Рис. 6.

Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута, подвергнутого термообработке

## Рис. 7.

Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута, подвергнутого термообработке и помолу в планетарной мельнице в течение 10 мин

## Рис. 8.

Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц по размерам синтезированного ортоферрита висмута, подвергнутого термообработке и помолу в планетарной мельнице в течение 15 мин

зерновой состав и способствует диспергации агрегатов частиц практически аналогично растиранию в агатовой ступке, причем частиц наноразмерного диапазона появляется даже больше (до 8 %), хотя максимальный размер частиц несколько выше (50 мкм). Зерновой состав остается практически двухфракционным. Порошок BiFeO<sub>3</sub> после термообработки был подвергнут помолу в планетарной мельнице в течении 10 и 15 мин. Как видно на рис. 7, после помола изменяется характер зернового состава порошка, появляется еще одна фракция с размерами частиц 0,5—1,5 мкм. Максимальный размер зерен снижается до 28 мкм, 90 % составляют частицы до 10 мкм, при этом фракция наноразмерного диапазона не превышает 5—6 %.

При увеличении времени помола в мельнице до 15 мин (рис. 8) зерновой состав ортоферрита висмута остается трехфракционным, не изменяется максимальный размер зерен, но диапазон мелкой фракции сдвигается в сторону меньших величин (0,1—0,5 мкм), что обуславливает увеличении дисперсности порошка.

#### Заключение

На основании проведенного исследования с использованием энергоэффективного нитрат-цитратного метода получен керамический материал на основе ортоферрита висмута. Определены оптимальные соотношения компонентов, обеспечивающие полное протекание экзотермической реакции и минимальное содержание примесных фаз в материале.

Установлено, что для диспергации синтезированного феррита висмута целесообразно использовать термообработку с последующим помолом в планетарной мельнице.

Из синтезированного по оптимальным режимам порошка BiFeO<sub>3</sub> получены опытные образцы полусухим прессованием ( $P \approx 150 \pm 5$  МПа), которые были обожжены при температуре 800 °С и выдержке 30 мин.

Опытные образцы имели гладкую поверхность и однородный плотно спекшийся черепок. Физико-химические и

# Таблица 2. Свойства опытных образцов оптимального состава

Свойство	Показатели свойств	
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , •10 <sup>-3</sup>	6,17	
Водопоглощение, %	0,38	
Размер частиц, мкм	0,1—10	
Диэлектрическая проницаемость	4 · 10 <sup>6</sup>	
Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ	0,068	
Температура Кюри, К	580	
Температура Нееля, К	530	
Удельное объемное сопротивление, Ом · м	4,7 · 10 <sup>5</sup>	
Энергия активации проводимости, мэВ	51,2	

электрофизические свойства представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, керамический материал на основе синтезированного BiFeO<sub>3</sub> обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью, повышенными температурами фазовых переходов ( $T_K$ ,  $T_N$ ), имеет практически нулевую пористость и проявляет полупроводниковые свойства.

Данный материал использован в качестве исходного для исследования влияния модифицирующих добавок редкоземельных элементов с целью расширения эксплуатационных характеристик для создания различных элементов электронной техники.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Макоед И.И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И.И. Макоед; Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
- Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. Обзоры актуальных проблем. 2012. Т. 182. № 6. С. 593—620.
- Физическая энциклопедия: в 5 т. / ред.: А. Прохоров (гл. ред.) [и др.]. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998—1999. Т. 5 (Стробоскопические приборы — Яркость) / Д. Алексеев [и др.]. 1999. 343 с.
- 4. *Aizu K.* Possible species of «ferroelastic» crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 387.
- 5. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 323 с.
- Khomskii, D.I. Classfying multiferroics: Mechanisms and effects // Physics. 2009. № 2. P. 20–28.
- *Effect* of Ho substitution on structure and magnetic property of BiFeO<sub>3</sub> prepared by sol-gel method / Y.Q. Liu [et al.] // Complete. 2015. Vol. 40. P. 787–795.
- Castillo M.E. et al. Effect of particle size on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> nanopowders // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. № 35. P. 295–325.
- Остапенко А.А. Диэлектрические свойства мультиферроиков Nd<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> в магнитном поле / А.А. Остапенко, В.В. Кретинин; науч. рук. — С.С. Аплеснин // Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева. Красноярск, 2013.
- Phase transitions of pure and Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> under high pressure / Zan-Wun Chena [et al.] // Solid State Communications. 2012. P. 152.