

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.124.2:546.21'723'87:542.934.8

РОЛЬ УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ
В ФОРМИРОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО BiFeO_3

© 2021 г. О. В. Проскурина^{а, *}, А. Н. Соколова^а, А. А. Сироткин^а, Р. Ш. Абиев^а, В. В. Гусаров^а

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: proskurinaov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Методами мягкой химии получен нанокристаллический ортоферрит висмута (BiFeO_3). Показано влияние способов соосаждения гидроксидов на формирование нанокристаллического ортоферрита висмута. Определены условия синтеза нанокристаллического BiFeO_3 без примесей других фаз системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ с узким распределением кристаллитов по размерам с их минимальным значением $\sim 6\text{--}7$ нм.

Ключевые слова: ортоферрит висмута, нанокристаллиты, микрореактор, ультразвуковая обработка

DOI: 10.31857/S0044457X2102015X

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес исследователей к материалам на основе ортоферрита висмута (BiFeO_3) связан с его уникальными свойствами. Ортоферрит висмута является мультиферроиком при комнатной температуре, обладая высокой термической стабильностью магнитоупорядоченного и сегнетоэлектрического состояний, его температура Нееля $T_N = 370^\circ\text{C}$, температура Кюри $T_C = 830^\circ\text{C}$ [1]. Ортоферрит висмута является полупроводником с шириной запрещенной зоны, лежащей в области видимого света от 2.1 до 2.8 эВ, что позволяет использовать его в качестве фотокатализатора [2, 3]. Материалы на основе BiFeO_3 также было предложено использовать в устройствах энергонезависимой памяти, пьезоэлектрических устройствах, сенсорах, спинтронике и др. [4–7].

Однако для практического использования такого перспективного многофункционального материала есть два основных препятствия: во-первых, это сложность синтеза фазы BiFeO_3 без примесей других фаз системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [8–10], а во-вторых, наличие циклоидной магнитной структуры с периодом ~ 62 нм [11]. Магнитная циклоида вызывает значительную компенсацию магнитных моментов, что приводит к ослаблению ферромагнетизма и снижению магнитоэлектрической связи. В качестве методов управления магнитными свойствами кристаллических материалов на основе феррита висмута используют введение примесных компонентов в структуру,

формирование механически напряженных эпитаксиальных слоев, получение нанопорошков с определенным размером кристаллитов [12–16].

Появление примесных фаз объяснялось разными причинами: высокой летучестью висмута, нестехиометричностью и изменением области гомогенности при высоких температурах, большей термодинамической устойчивостью сосуществующих в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ фаз по сравнению с BiFeO_3 , наличием области эвтектоидного распада BiFeO_3 [8–10, 17].

Сложность получения однофазного феррита висмута с определенным размером кристаллитов инициировала изучение механизмов формирования ортоферрита висмута в различных условиях синтеза [8, 18–23].

Перечисленные выше проблемы получения материалов на основе ортоферрита висмута привели к поиску новых методов синтеза феррита висмута и усовершенствованию уже разработанных методов. Для его синтеза используют методы твердофазных реакций [8, 18, 24], горения растворов [21, 25–27], различные методы мягкой химии [19, 20, 22, 28–31], ультразвуковой распылительный пиролиз [32]. Твердофазный синтез с термообработкой реагентов при высоких температурах часто приводит к появлению примесных фаз, таких как $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [8–10]. Кроме того, твердофазный синтез не позволяет получить наноразмерные частицы BiFeO_3 , в то время как в большинстве случаев именно нанокристалличе-

ские материалы демонстрируют значительно лучшие свойства по сравнению с порошками микрометрового размера [2, 15, 16, 33].

Хорошо известным преимуществом методов мягкой химии является потенциальная возможность получения нанокристаллического вещества [34]. Вместе с тем, как правило, синтез однофазного продукта даже при использовании методов мягкой химии требует повышения температуры и продолжительности процесса синтеза, в то время как возможность получения нанокристаллических частиц базируется на понижении температуры и уменьшении времени их образования [35]. Указанная противоречивость в условиях синтеза ставит задачу поиска методов интенсификации фазообразования для оптимизации процесса формирования нанокристаллического BiFeO_3 .

Для интенсификации химических реакций образования ортоферрита висмута без значительного повышения температуры используются такие методы, как ультразвуковая обработка [36], микроволновой нагрев при гидротермальном синтезе [20, 30], механохимическое воздействие [37]. В последнее время для получения нанокристаллического BiFeO_3 использовался метод термообработки гидроксидов, соосажденных в микрореакторах со свободно сталкивающимися струями [23, 31].

Цель настоящей работы – определение роли условий соосаждения реагентов и термообработки соосажденных гидроксидов для получения однофазного нанокристаллического феррита висмута с минимальными размерами кристаллитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез BiFeO_3

Нанокристаллический BiFeO_3 синтезировали путем соосаждения гидроксидов с последующей их термообработкой. Соосаждение гидроксидов проводили четырьмя способами: 1) с использованием микрореакторной техники в режиме “запленных струй” [38], 2) в режиме смешения растворов реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с образованием так называемой “пелены” в соответствии с процедурой, описанной в [23, 31], 3) в режиме обратного осаждения при подаче смеси растворов солей в виде микроструи в раствор осадителя через его свободную поверхность; 4) в режиме обратного осаждения с одновременной ультразвуковой обработкой. Схематическое изображение установок описанных способов представлено на рис. 1.

В качестве исходных реагентов использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 6 М раствор HNO_3 и 4 М раствор NaOH . Все реактивы были аналитической чистоты. Первоначально навеску

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 6 М растворе HNO_3 при перемешивании магнитной мешалкой и нагревании до 70°C в течение 10 мин, затем в полученный раствор добавляли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перемешивали еще 10 мин, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали еще 20 мин. Отдельно готовили 4 М раствор NaOH . Приготовленные таким образом растворы использовали для получения смеси гидроксидов висмута и железа.

Для приготовления образца 1 реактор заполняли раствором NaOH до указанного на схеме уровня (рис. 1а), который удерживали постоянным при помощи гидравлического затвора. После этого растворы нитратов и щелочи подавали с помощью перистальтических насосов Heidolph Pumpdrive 5201 одновременно через два сопла, расположенных на противоположных стенках реактора под углом 180° друг к другу. Через одно сопло диаметром 515 мкм подавали раствор нитратов висмута и железа, через другое сопло диаметром 470 мкм – раствор NaOH . Расход обоих растворов равен 150 мл/мин. Скорость струй на выходе из сопла составляла 15.3 м/с для раствора смеси солей и 16.7 м/с для раствора щелочи. При запуске насосов происходило “впрыскивание” раствора нитратов в реактор, заполненный NaOH , при этом сразу же начиналось осаждение гидроксидов металлов (рис. 2). Образовавшиеся в ходе химической реакции частицы соосажденных гидроксидов удаляли через шланг гидрозатвора в приемную емкость.

Для приготовления образца 2 растворы солей висмута и железа, а также раствор NaOH подавали с расходом обоих растворов 150 мл/мин через сопла, расположенные друг относительно друга под углом 150° , в виде свободно сталкивающихся струй, образующих жидкостную пелену, как показано на рис. 3. Оптимальные режимы подачи реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями (скорость подачи и угол между сталкивающимися струями) были определены в работах [23, 31, 39].

Для приготовления образца 3 осуществляли обратное осаждение в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1в. Раствор нитратов подавался под углом 30° к поверхности раствора щелочи. При этом для поддержания постоянного pH смеси непрерывно подавался раствор щелочи с расходом, равным расходу раствора солей висмута и железа (150 мл/мин).

Для приготовления образца 4 методом обратного осаждения смешивали растворы нитратов и щелочи при одновременном действии ультразвука (ультразвуковой диспергатор И100-6/1 (ИНЛАБ, Россия), частота 23 кГц). Смешение происходило в течение 1 мин (рис. 1г).

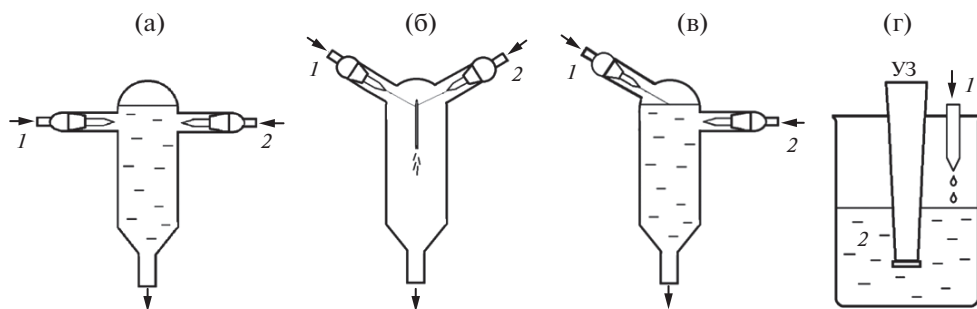


Рис. 1. Схема установок для сосаждения гидроксидов по методу 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г). 1 — смесь растворов солей; 2 — раствор осадителя (NaOH).

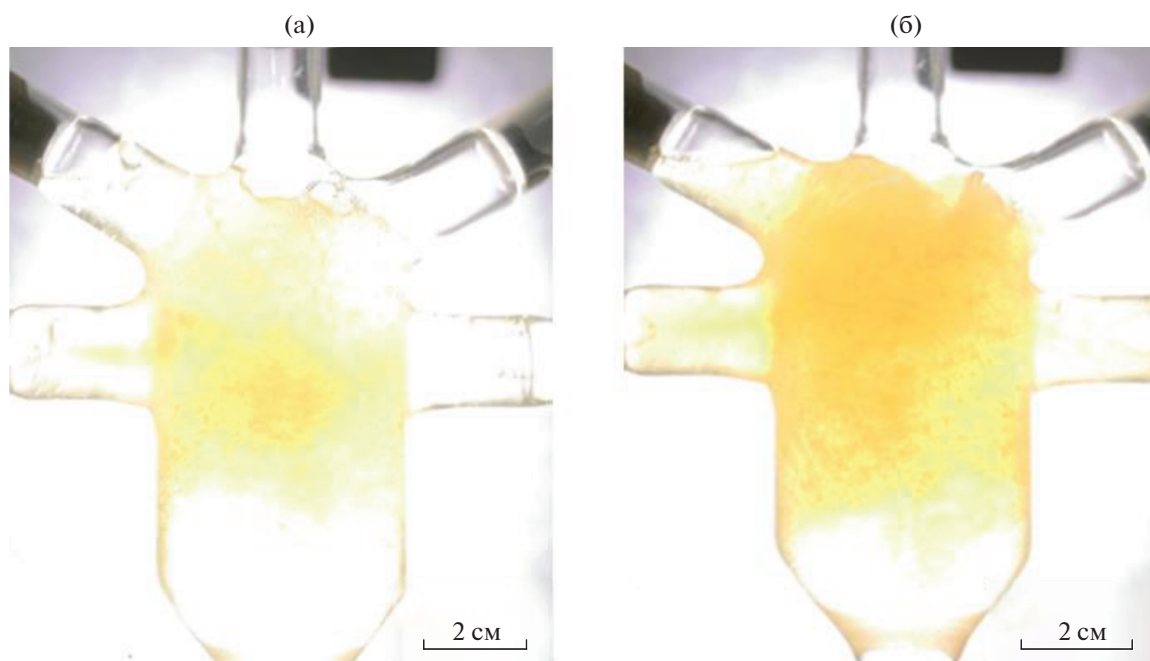


Рис. 2. Фотографии микрореактора через 0.2 (а) и 0.4 с (б) от момента начала смешения "затопленных струй" при синтезе образца 1.

Соосажденные четырьмя способами гидроксиды промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной среды и высушивали при температуре 65°C в течение 12 ч.

Термообработку образцов проводили следующим образом. Образец массой ~30 мг в течение 4–6 с помещали в предварительно нагретый в печи платиновый тигель, после чего тигель помещали в нагретую до определенной температуры печь на 30 с, затем тигель вынимали и образец высыпали на холодный металлический лист.

Исследование продуктов синтеза

Рентгеновские дифрактограммы снимали на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CoK α -излуче-

ние) в диапазоне углов 2θ от 15° до 72° с шагом 0.01° и скоростью съемки 0.4 град/мин. Фазовый анализ образцов определяли по базе данных ICSD PDF-2. Распределение кристаллитов по размерам и параметры распределения определяли по методу фундаментальных параметров в приближении кристаллитов сферической формы и логнормальной модели распределения с помощью программного пакета SmartLab Studio II для рефлекса (012).

Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с использованием детектора Oxford Instruments X-MAX.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены с ис-

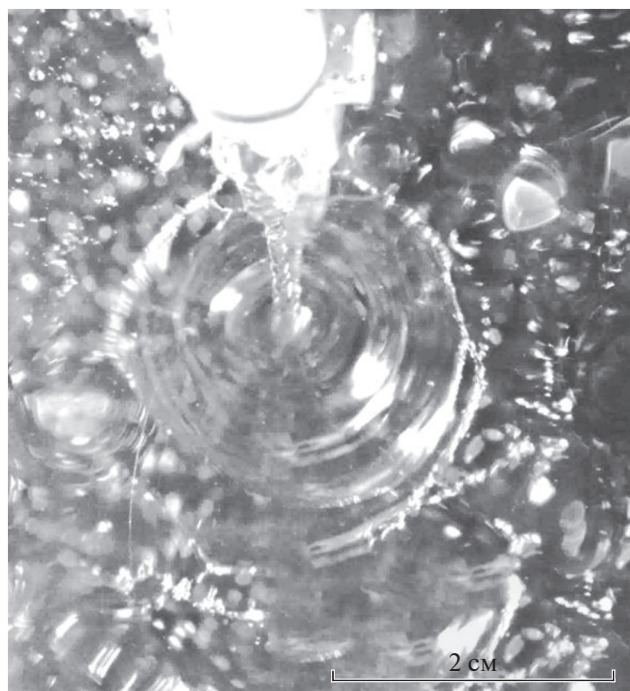


Рис. 3. Фотография жидкостной пелены при приготовлении образца 2. Снимок показывает пелену в плоскости, параллельной плоскости пелены.

пользованием микроскопа JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований подготавливали предварительной дисперсацией исходного порошка в этиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 15 мин с последующей высадкой на поддерживающую пленку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 4) показали, что после соосаждения смесь гидроксидов висмута и железа представлена во всех случаях агломератами частиц. Размер частиц всех образцов варьируется в основном в

диапазоне 1020 нм. Это хорошо видно также на примере данных ПЭМ (рис. 5). Причем результаты электронной дифракции и рентгенодифракционного анализа показывают, что все образцы после осаждения представлены аморфной фазой.

Атомное отношение Bi : Fe во всех образцах до и после термообработки, по данным элементного анализа, остается на уровне Bi : Fe = $(51 \pm 2) : (49 \pm 2)$ ат. %, что в пределах погрешности метода отвечает заданному при синтезе отношению, соответствующему стехиометрии BiFeO_3 .

Данные рентгеновской дифракции образцов после их последующего нагрева при температуре 490°C в течение 30 с (образцы 1–4) приведены на рис. 6. Практически все рефлексы на рентгеновских дифрактограммах относятся к фазе ортоферрита висмута (рис. 6). Температура термообработки 490°C выбрана по той причине, что при этой температуре образование ортоферрита висмута было зафиксировано во всех образцах. Образцы соосажденных гидроксидов до начала формирования BiFeO_3 (при более низких температурах) и при уменьшении времени термообработки гидроксидов до 20 с остаются рентгеноаморфными, и их дифрактограммы не приведены.

Следует отметить, что температура начала кристаллизации BiFeO_3 хорошо коррелирует с температурой завершения процесса дегидратации соосажденных гидроксидов, как можно заключить на основании сравнения полученных результатов с данными синхронного термического анализа [23].

Таким образом, процесс формирования ортоферрита висмута в данном случае представляется как последовательность следующих превращений, реализующихся с повышением температуры:

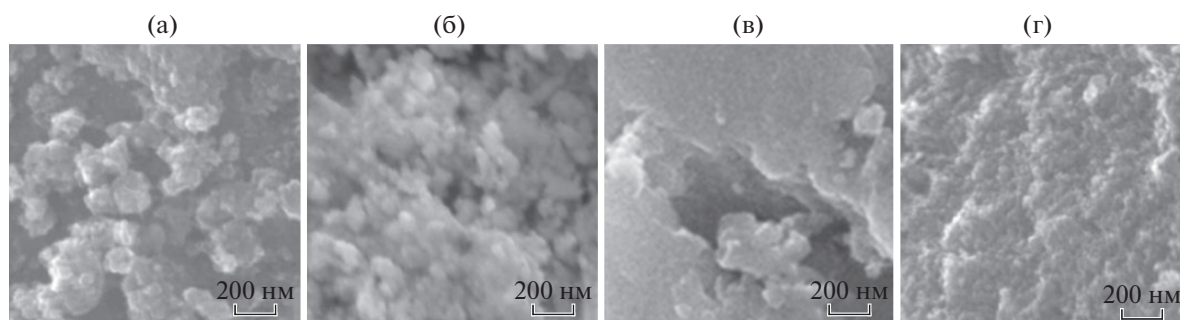
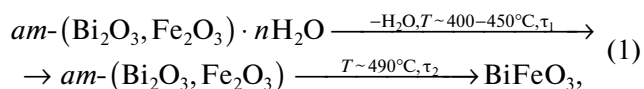


Рис. 4. Микрофотографии растровой электронной микроскопии до термообработки образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

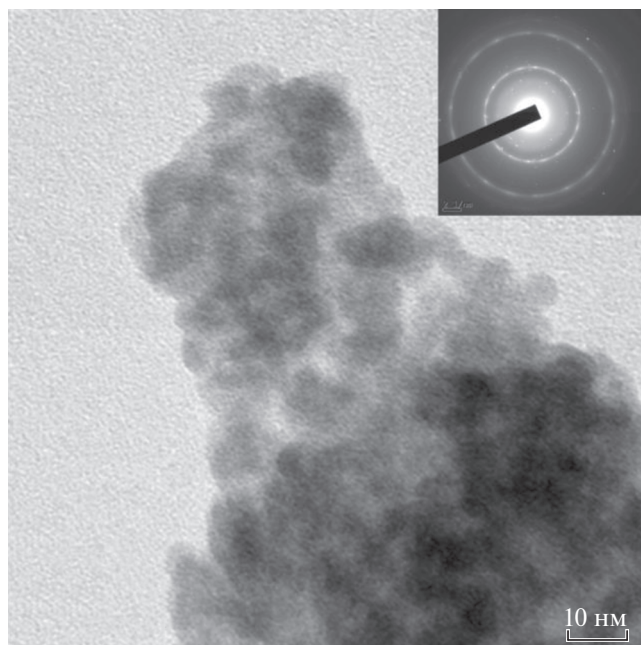


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ и электронная дифракция образца 2 до термообработки.

где символ “*am*–” указывает на аморфное состояние вещества, τ_1 и τ_2 – продолжительность процесса ($\tau = \tau_1 + \tau_2 = 30$ с).

Как можно заключить из приведенной цепочки превращений, часто наблюдаемая возможность формирования побочных продуктов – фазы со структурой силленита ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), обогащенной оксидом висмута, и фазы со структурой муллита ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), обогащенной оксидом железа по сравнению с BiFeO_3 , может реализоваться вследствие локальной неоднородности состава соосажденных гидроксидов. Пространственная неоднородность состава смеси гидроксидов может привести к еще большей неоднородности состава смеси оксидов после дегидратации, так как гидроксид железа дегидратирует с образованием оксидной фазы при более низкой температуре, т.е. раньше, чем начинается дегидратация гидроксида висмута [23], что приведет к еще большей сегрегации фаз, обогащенных висмутом и железом.

Наличие пространственной неоднородности в составе аморфной смеси оксидов висмута и железа может, в свою очередь, привести как к формированию примесных фаз, в данном случае фаз со структурами силленита ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) и муллита ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), так и к замедлению процесса кристаллизации BiFeO_3 вследствие увеличения длины массопереноса компонентов к формирующимся кристаллическим частицам BiFeO_3 . В таком слу-

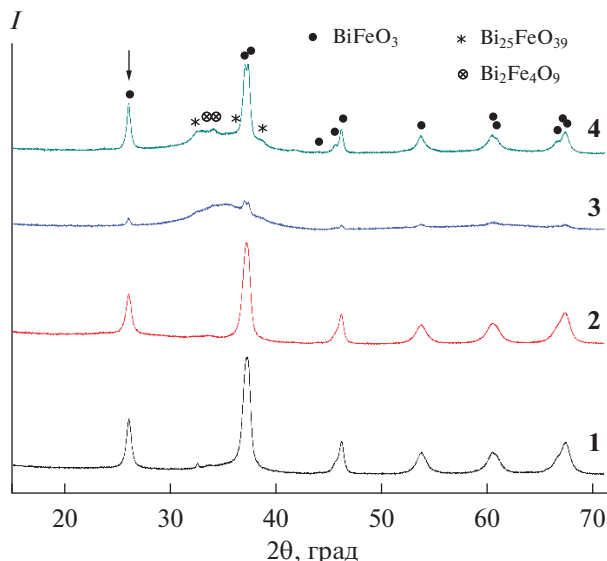
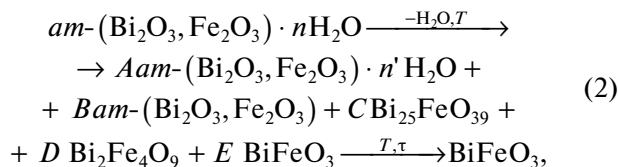


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов 1–4, термообработанных при температуре 490°C в течение 30 с.

чае процесс дегидратации смеси аморфных гидроксидов может оказаться существенно растянутым по температуре и времени и привести к промежуточному формированию смеси различных фаз, соотношение между которыми будет меняться в зависимости от температуры и продолжительности процесса:



где A, B, C, D, E – коэффициенты, показывающие соотношение образующихся компонентов и зависящие от температуры и продолжительности процесса.

По-видимому, отражением некоторой пространственной неоднородности является заметная доля аморфной фазы и следовые количества примесей кристаллических фаз ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) у образцов 3 и 4 по данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 6). Таким образом, можно сделать вывод, что для быстрой дегидратации смеси гидроксидов и их трансформации в кристаллический ортоферрит висмута и железа необходимо проводить в микрореакторах с “затопленными” и свободно сталкивающимися струями. Использование этих аппаратов интенсифицирует процесс микромасштабного смешения реагентов [23, 31, 38, 39], что позволяет в процессе гидролиза солей висмута и железа формировать смесь

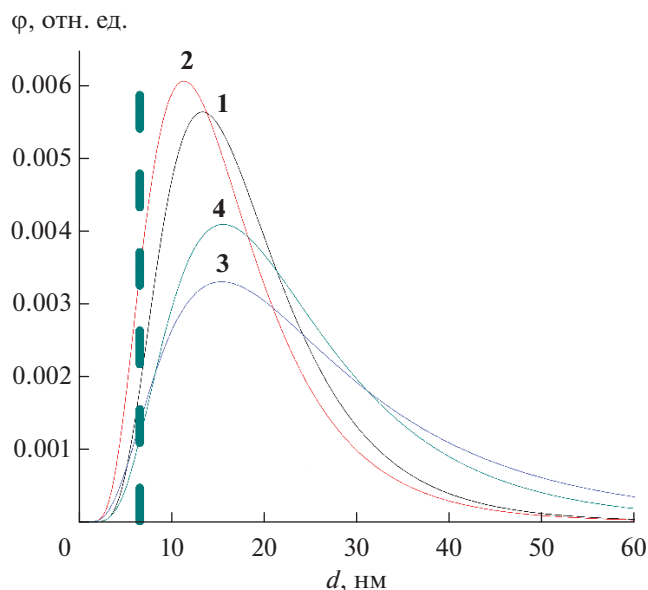


Рис. 7. Объемное распределение кристаллитов по размеру для образцов 1–4, определенное по рефлексу (012). Пунктирная линия показывает область значений минимальных размеров нанокристаллитов BiFeO_3 .

гидроксидов без их заметного пространственного разделения.

Объемное распределение кристаллитов BiFeO_3 по размеру для образцов 1–4, определенное по рефлексу (012), отмеченному на рис. 6 стрелкой, приведено на рис. 7. Для образцов 1 и 2, полученных с помощью микрореактора с “затопленными” и свободно сталкивающимися струями, наблюдается более узкое распределение кристаллитов по размеру, чем для образцов 3 и 4, полученных при обратном осаждении без УЗ-обработки или с ней.

Средневзвешенные значения размеров кристаллитов BiFeO_3 и их среднеквадратичные отклонения, по данным распределения кристаллитов по размерам (рис. 7), определенные по рефлексу (012), составляют для образцов: 1 – 19 ± 9 , 2 – 17 ± 9 , 3 – 28 ± 21 , 4 – 24 ± 14 нм.

Следует отметить, что более широкое распределение кристаллитов по размерам и наличие значительной доли аморфной фазы и следовых количеств примесной кристаллической фазы после термообработки у образцов 3 и 4, полученных с использованием менее интенсивных способов смешения реагентов, свидетельствуют о том, что в этом случае фазообразование пошло по схеме (2), в отличие от синтеза образцов 1 и 2, когда реализуется схема (1) быстрого формирования нанокристаллитов BiFeO_3 .

Существенную роль в формировании нанокристаллитов BiFeO_3 с узким распределением по размерам при использовании для соосаждения смеси гидроксидов висмута и железа играет, по-

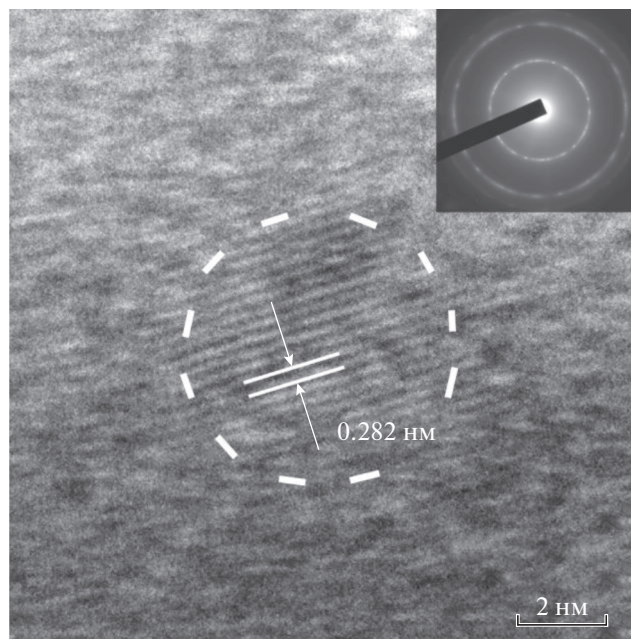


Рис. 8. Снимок ПЭМ образца 4 после термообработки.

видимому, и пространственная обособленность образующихся частиц смеси гидроксидов, размер которых варьируется в достаточно узких пределах – ~ 8 – 20 нм (рис. 5). Возможность пространственного обособления частиц, образующихся при взаимодействии растворов реагентов в условиях микрореакторного смешения, на примере синтеза сложных оксидных фаз различного состава была продемонстрирована в работах [23, 31, 40] и связана с особенностями гидродинамики процесса столкновения жидких сред, приводящими к формированию вихрей масштаба Колмогорова, проявляющих себя как самоорганизующиеся нанореакторы. Дегидратация частиц гидроксидов висмута и железа указанных выше размеров будет приводить к образованию оксидных нанокристаллитов размером ~ 7 – 18 нм, если за рассматриваемый период термообработки (~ 30 с) не произойдет быстрый рост кристаллитов, например, по механизму ориентированного срастания [41]. Данное заключение хорошо коррелирует с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 7.

Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 8) показала образование в образце 4 единичных монокристаллов феррита висмута размером около 6 – 7 нм, окруженных аморфной фазой. Расстояния между атомными плоскостями в кристаллите составляют 0.282 нм (рис. 8), что соответствует плоскости (104) для BiFeO_3 (0.2818 нм по данным PDF 01-070-5668).

Следует отметить, что минимальные размеры кристаллитов BiFeO_3 , по данным ПЭМ, составляют 6 – 7 нм, как у кристаллитов, полученных с

помощью методов 1 и 2, обеспечивающих интенсивное смешение реагентов [23, 31, 39, 40], так и в случае менее интенсивного смешения реагентов (рис. 7). Поскольку во всех указанных случаях образование кристаллического BiFeO_3 происходило в очень короткие сроки путем кристаллизации аморфной фазы того же состава при одной и той же температуре, данные размеры кристаллитов можно, по-видимому, считать близкими к минимально возможному размеру кристаллической фазы на основе ортоферрита висмута. Это, в свою очередь, может быть связано как с предельным минимальным числом трансляций элементарной ячейки для формирования устойчивой кристаллической решетки [42], так и с формированием критического зародыша фазы ортоферрита висмута. Следует отметить, что полученные значения минимальных размеров кристаллитов (6–7 нм) находятся в хорошем соответствии с предложенным в работе [42] соотношением $D_{\min} \approx L_{\text{эл. яч.}} N$ ($N = 10-12$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие растворов реагентов – раствора эквимольной смеси солей висмута и железа и раствора гидроксида натрия – при использовании микрореакторной техники в режиме “затопленных струй” и в условиях смешения растворов реагентов методом свободно сталкивающихся струй с образованием тонкопленочной реакционной зоны (так называемой “жидкостной пелены”) позволило кардинально повысить уровень смешения компонентов при образовании гидроксидов висмута и железа. Синтезированные таким образом гидроксиды при их термическом разложении при 490°C в течение 30 с позволили получить нанокристаллический ортоферрит висмута с узким распределением кристаллитов по размерам и с минимальными размерами кристаллитов (~6–7 нм) без примесей других фаз. Использование метода обратного осаждения даже с применением микрореакторной техники и ультразвуковой обработки не позволило достичь указанных результатов (узкого распределения нанокристаллитов BiFeO_3 по размерам и отсутствия примесных фаз) при тех же режимах термообработки гидроксидов. Вместе с тем обнаруженные минимальные размеры кристаллических частиц BiFeO_3 при использовании всех рассмотренных в работе вариантов формирования смеси гидроксидов висмута и железа были близки и составляли ~6–7 нм. Это позволяет считать, что данные значения приближаются к значениям предельных минимальных размеров кристаллитов BiFeO_3 , образующихся в рассматриваемых температурных условиях кристаллизации исходного аморфного вещества. Проведенное исследование показало решающую роль процесса смешения растворов реагентов при образовании смеси гидроксидов висмута и железа на возможность синтеза нанокристаллического ортоферрита висмута с узким распределением

кристаллитов по размеру и без примеси других фаз, реализующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования, растровая электронная микроскопия и элементный анализ образцов выполнены на приборах Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvezdin A.K., Pyatakov A.P.* // Phys. Usp. 2004. V. 47. P. 416. [*Звездин А.К., Пятаков А.П.* // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 4. С. 465. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200404n.0465>]
<https://doi.org/10.1070/PU2004v047n04ABEN001752>
2. *Bai X., Wei J., Tian B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 7. P. 3595.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09945>
3. *Esmaili L., Gholizadeh A.* // Iranan J. Crystallography and Mineralogy. 2019. V. 26. № 4. P. 1013.
<https://doi.org/10.29252/ijcm.26.4.1013>
4. *Catalan G., Scott J.F.* // Adv. Mater. 2009. V. 21. № 24. P. 2463.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
5. *Kalinkin A.N., Skorikov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1794. [*Калинкин А.Н., Скориков В.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 55. № 11. С. 1903.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023610110173>
6. *Pyatakov A.P., Zvezdin A.K.* // Phys. Usp. 2012. V. 55. № 6. P. 557. [*Пятаков А.П., Звездин А.К.* // Успехи физ. наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>]
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201206b.0593>
7. *Egorysheva A.V., Milenov T.I., Ellert O.G. et al.* // Solid State Sci. 2015. V. 40. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.12.011>
8. *Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 11. P. 1676. [*Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В.* // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1772.]
<https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000018640.30953.70>
9. *Silva J., Reyes A., Esparza H. et al.* // Integr. Ferroelectr. 2011. V. 126. № 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1080/10584587.2011.574986>
10. *Denisov V.M., Belousova N.V., Zhereb V.P. et al.* // J. Siberian Federal University. 2012. V. 5. № 2. P. 146. [*Денисов В.М., Белоусова Н.В., Жереб В.П. и др.* //

- Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 5. № 2. С. 146. <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/3093>
11. *Sosnowska I., Neumaier T.P., Streichele E.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. № 23. P. 4835. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>
 12. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 2535. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В. и др. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2503. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48585.549> <https://doi.org/10.1134/S1063783419120278>
 13. *Patel R., Sawadh P.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 3. P. 255. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-255-265>
 14. *Bai F., Wang J., Wuttig M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 032511. <https://doi.org/10.1063/1.1851612>
 15. *Sheoran N., Saini M., Kumar A. et al.* // MRS Adv. 2019. V. 4. № 28-29. P. 1659. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.167>
 16. *Lomanova N.A., Panchuk V.V., Semenov V.G. et al.* // Ferroelectrics. 2020. V. 569.
 17. *Selbach S.M., Einarsrud M.-A., Grande T.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 1. P. 169. <https://doi.org/10.1021/cm802607p>
 18. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2013. V. 4. № 5. P. 696. http://nanojournal.ifmo.ru/en/wp-content/uploads/2013/10/NPC-M_45P696.pdf
 19. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 12. P. 2251. [Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 12. С. 1964.] <https://doi.org/10.1134/S1070363213120049>
 20. *Egorysheva A.V., Gaitko O.M., Rudnev P.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1304. [Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1425. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110045> <https://doi.org/10.1134/S0036023615110042>
 21. *Proskurina O.V., Tomkovich M.V., Bachina A.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2507. [Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К. и др. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1761.] <https://doi.org/10.1134/S1070363217110019>
 22. *Ortiz-Quiñonez J.-L., Pal U., Villanueva M.S.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 10. P. 6152. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00755>
 23. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., P'ina T.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 10. P. 2139. [Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218100183>
 24. *Gil-González E., Perejón A., Sánchez-Jiménez P.E. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 13. P. 5356. <https://doi.org/10.1039/C7TA09239C>
 25. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256. [Ломанова Н.А., Томкович М.В., Соколов В.В., Гусаров В.В. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 10. С. 1605.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216100030>
 26. *Peñalva J., Lazo A.* // IOP Conf. Series: J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1143. P. 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1143/1/012025>
 27. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 17. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>
 28. *Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Maiti H.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 1349. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>
 29. *Egorysheva A.V., Kuvshinova T.B., Volodin V.D. et al.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 310. [Егорышева А.В., Кувшинова Т.Б., Володин В.Д. и др. // Неорганический материал. 2013. Т. 49. С. 316. <https://doi.org/10.7868/s0002337x13030032> <https://doi.org/10.1134/S0020168513030035>
 30. *Sun X., Liu Z., Yu H. et al.* // Mat. Lett. 2018. V. 219. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.052>
 31. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al.* // Chem. Eng. Process. 2019. V. 143. P. 107598. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
 32. *Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Vladimirova E.V., Dmitriev A.V., Kandaurov M.V. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 565. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060163> <https://doi.org/10.1134/S0036023619060160>*
 33. *Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.A., Grande T.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 26. P. 6478. <https://doi.org/10.1021/cm071827w>
 34. *Popkov V.I., Almjashveva O.V., Semenova A.S. et al.* // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 10. P. 7163. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
 35. *Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 1997. V. 67. № 12. P. 1846. [Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 12. С. 1959.]
 36. *Missaoui M., Coste S., Barré M. et al.* // Nanomater. 2020. V. 10. № 1. P. 26. <https://doi.org/10.3390/nano10010026>
 37. *Egorysheva A.V., Volodin V.D., Ellert O.G. et al.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 3. P. 303. [Егорышева А.В., Володин В.Д., Эллерт О.Г. и др. // Неорганический материал. 2013. Т. 49. № 3. С. 308. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030020> <https://doi.org/10.1134/S0020168513030023>
 38. *Fonte C.P., Sultan M.A., Santos R.J. et al.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.090>
 39. *Abiev R.S.* // Theoret. Foundations Chem. Engineer. 2020. V. 54. № 6. [Абиев Р.Ш. // ТОХТ. 2020. Т. 54. № 6.]
 40. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214>
 41. *Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.Y., Osiko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1204. [Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1204.] <https://doi.org/10.1070/RCR4453>*
 42. *Almyasheva O.V., Lomanova N.A., Popkov V.I. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 4. P. 428. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>