___ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123+546.21

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu)

© 2022 г. В. Ф. Балакирев^{*a*}, Л. Б. Ведмидь^{*a*}, *, О. М. Федорова^{*a*}

^аИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: elarisa100@mail.ru Поступила в редакцию 21.09.2021 г. После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Изменение величины парциального равновесного давления кислорода в газовой фазе позволяет выявить условия синтеза и режимы эксплуатации оксидных материалов. Влияние давления кислорода на гетерогенные равновесия в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) исследовано статическим методом при термической диссоциации манганитов RMn_2O_5 и $RMnO_3$. Установлена последовательность восстановления оксидов. Для моновариантных равновесий восстановления RMn_2O_5 и $RMnO_3$ определены температурные зависимости равновесного давления кислорода в интервале 973–1220 К, рассчитаны термодинамические данные образования манганитов из элементов. Установлена зависимость термической стабильности манганитов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ от ионного радиуса и числа неспаренных 4f-электронов редкоземельного металла.

Ключевые слова: редкоземельные манганиты, статический метод, диаграмма состояния, парциальное давление кислорода, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22060046

введение

Многокомпонентные оксиды переходных и редкоземельных металлов занимают особое место в ряду перспективных материалов для применения в различных областях [1, 2]. Одними из наиболее востребованных исследователями и практиками сложных оксидов являются манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) RMn₂O₅ и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu). Интерес к ним вызван проявлением ими свойств сегнетомагнетиков и перспективами их использования в качестве базовых материалов для разработки функциональных мультиферроиков [3–10]. Эффективное применение этих материалов обусловливает необходимость определения параметров синтеза и их термодинамической стабильности. Для этого используют диаграммы состояния систем R-Mn-O, которые позволяют рекомендовать режимы получения и эксплуатации материалов, воспроизводимости свойств, что необходимо для увеличения срока их службы.

Значительная доля фазовых диаграмм оксидных систем представлена в условиях фиксированного давления кислорода (например, при $p_{O_2} =$ = 0.21 атм) при изменении состава и температуры. При этом не учитывается воздействие еще одного переменного параметра — парциального давления кислорода. Его величина оказывает существенное влияние на оксидные системы, содержащие элементы, которые могут образовывать катионы различных степеней окисления, а также определяет кислородную нестехиометрию твердых фаз и границы областей гомогенности как фаз постоянного состава, так и твердых растворов. Поэтому важны диаграммы состояния, выполненные в координатах состав-температура-давление кислорода (*р*-*m*-*x*-диаграммы). С их помощью можно установить наличие соединений и твердых растворов, не существующих при давлении кислорода 0.21 атм в равновесном состоянии, а также определить диапазон их стабильности при изменении температуры и давления кислорода, рассчитать термодинамические характеристики реакций образования соединений и их разложения. Также их можно использовать для прогнозирования синтеза новых соединений, не существующих на воздухе.

Для представления результатов подобных исследований в виде фазовых диаграмм при введении еще одной координаты, как правило, используют многомерные фигуры и их проекции. Варианты таких изображений представлены в работах [11–19]. В настоящей работе приведены сравнительные и обобщенные данные по оксидным системам R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu), включающим марганец и редкоземельные металлы с малым

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Оксид	<i>Т</i> _{синтеза} , К	Γ	Πn Fn		
		a	b	С	110.10.
YMn ₂ O ₅	1423	0.7876(1)	0.8499(1)	0.5675(1)	Pbam
HoMn ₂ O ₅	1303	0.7274(5)	0.84954(5)	0,56824(4)	Pbam
ErMn ₂ O ₅	1303	0.7223(3)	0.8439(3)	0.5657(2)	Pbam
TmMn ₂ O ₅	1358	0.7215(5)	0.8410(5)	0.5660(1)	Pbam
YbMn ₂ O ₅	1173	0.7203(3)	0.8409(3)	0.5654(3)	Pbam
LuMn ₂ O ₅	1173	0.7165(3)	0.8387(3)	0.5636(3)	Pbam
YMnO ₃	1673	0.6130(1)		1.1394(2)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
HoMnO ₃	1673	0.6142(3)		1.14349(5)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
ErMnO ₃	1673	0.6010(2)		1.1403(5)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
TmMnO ₃	1673	0.6083(2)		1.1384(1)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
YbMnO ₃	1673	0.6059(1)		1.1364(2)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>
LuMnO ₃	1673	0.6015(1)		1.1298(3)	<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>

Таблица 1. Структурные параметры и температура синтеза манганитов RMn₂O₅ и RMnO₃ (R = Y, Ho-Lu)

ионным радиусом. Поливалентность катиона Mn, входящего в их состав, обеспечивает многообразие соединений и гетерогенных равновесий в этих системах. Кроме того, объединяющим эти системы фактором служит однотипность структуры существующих в них соединений RMnO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез объектов исследования - гомогенных оксидов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu) – проводили спеканием оксидов R2O3 с чистотой 99.99% и Mn₂O₃ квалификации "ос. ч.", взятых в стехиометрическом соотношении. Обжиг смесей исходных компонентов осуществляли в муфельной печи Nabertherm HT 04/16 при температурах 1253-1673 К (точность поддержания температуры $\pm 2^{\circ}$ С) в течение 96 ч. Методика и подробности синтеза исследуемых оксидов представлены в [11]. Рентгенофазовый анализ исходных образцов и закаленных кристаллических продуктов диссоциации проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 в диапазоне углов $2\theta = 20^{\circ} - 70^{\circ}$ в Си K_{α} -излучении. Состав фаз определяли по базе данных ICDD [20]. Рентгеноструктурный анализ выполнен методом Ритвельда с использованием программного комплекса GSAS [21]. Параметры синтезированных оксидов RMn_2O_5 и $RMnO_3$ (R = Y, Ho-Lu) представлены в табл. 1. Оксиды RMn₂O₅ обладают орторомбической кристаллической структурой, а RMnO₃ – гексагональной структурой. Определенные нами структурные параметры исследуемых манганитов согласуются с данными [22-28]. Для исследований гетерогенных равновесий между соединениями в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) при переменном давлении кисло-

рода использовали статический метод, подробно описанный в [29]. Эксперимент проводили на вакуумной циркуляционной установке [19], в которой в качестве газа-восстановителя использовали водород. Точность поддержания температуры в этой установке составляла ±3 К, точность определения парциального давления кислорода в Па – lg $p_{\rm O_2} \pm 0.1$. Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли в вакуумной циркуляционной установке при изотермической выдержке (*t* = = 800°C) и парциальном давлении кислорода $p_{\Omega_2} = 10^{-25}$ атм. Это обеспечивало их полное восстановление до стабильных оксидов. Полнота восстановления подтверждена с помощью рентгенофазового анализа закаленных продуктов этого процесса. Принято допущение об отсутствии значимой кислородной нестехиометрии продуктов восстановления в условиях нашего эксперимента. Определенная кислородная нестехиометрия всех исследуемых образцов составляет менее +0.01, LuMnO₃ имеет стехиометрический состав по кислороду. Поскольку отклонение от стехиометрии небольшое, считаем, что это не оказывает значительного влияния на изменение термодинамических характеристик реакций образования и диссоциации изучаемых оксидов.

Постановка эксперимента при восстановлении оксидных материалов включает сначала определение наименьшего давления кислорода, при котором образец остается однофазным (низкокислородную границу области гомогенности), а затем изучение фазовых превращений, происходящих при диссоциации. В результате получают зависимости равновесного парциального давления кислорода от температуры для обнаруженных фазовых равновесий. На основании этого рассчитывают термодинамические характеристики реакций диссоциации и образования соединений. Завершающим этапом, как правило, является построение диаграмм оксидных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по интервалам стабильности оксидов в системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) получены при изучении последовательности гетерогенных равновесий в этих системах посредством термической диссоциации соединений, существующих в них в температурном интервале 973-1220 К. Диссоциация оксидов RMn₂O₅ происходит в три этапа, которые характеризуются набором кристаллических фаз, равновесным газовой фазе, и определенными значениями парциального давления кислорода, присущими каждому этапу и зависящими от варьирования катиона R. Установлено, что оксиды RMn₂O₅ диссоциируют на воздухе по реакции:

$$RMn_2O_5 = RMnO_3 + 1/3Mn_3O_4 + 1/3O_2$$
(1)

при характерной для каждого из них температуре (табл. 2). Рентгенограмма продуктов диссоциации (рис. 1) представлена на примере оксида ErMn₂O₅. Состав фаз на каждой стадии диссоциации определяли методом Ритвельда с помощью программного комплекса GSAS. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры (lg p_{O_2} от 1/T, K⁻¹) для реакции диссоциации оксидов RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu) приведены на рис. 2. Обнаружена тенденция снижения температуры их диссоциации с повышением атомного номера РЗЭ. Возможной

Таблица 2. Температуры моновариантных равновесий RMn_2O_5 (R = Y, Ho–Lu) на воздухе

RMn ₂ O ₅	Y	Но	Er	Tm	Yb	Lu
<i>T</i> , K (±5)	1428	1438	1403	1358	1333	1268

причиной этого является зависимость температуры диссоциации оксидов RMn_2O_5 от верхней границы температурного диапазона существования кубической модификации оксидов R_2O_3 (пр. гр. *Ia3*) на воздухе.

Второй этап диссоциации оксидов RMn₂O₅ соответствует диссоциации оксида марганца Mn₃O₄ по реакции:

$$Mn_{3}O_{4} = 3MnO + 1/2O_{2}.$$
 (2)

Понижение давления кислорода вызывает диссоциацию ErMnO₃ по уравнению:

$$RMnO_3 = 1/2R_2O_3 + MnO + 1/4O_2.$$
 (3)

Рентгенограмма продуктов диссоциации оксида $ErMnO_3$ представлена на рис. 3.

Полученные в работе и приведенные на рис. 2, 4, 5 температурные зависимости равновесного парциального давления кислорода для реакции диссоциации соединений позволяют провести термодинамический анализ гетерогенных равновесий в системах R–Mn–O (R = Y, Ho–Lu). Наклон температурных зависимостей для реакций диссоциации RMn₂O₅ (R = Tm–Lu) свидетельствует о близости значений энтальпии (ΔH) этих процессов. Для манганитов HoMn₂O₅ и ErMn₂O₅ угол наклона подобных зависимостей несколько отличается. Величина парциального давления кислорода при диссоциации YMn₂O₅ значительно



Рис. 1. Рентгенограмма продуктов диссоциации $ErMn_2O_5$: $1 - ErMn_2O_5$, $2 - ErMnO_3$, $3 - Mn_3O_4$.



Рис. 2. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu).

меньше аналогичных значений для других рассматриваемых манганитов. Возможной причиной этого может быть отличие в электронной конфигурации и/или влияние эффекта "лантаноидного сжатия". В работе [14] отмечена тенденция повышения термической стабильности манганитов RMn₂O₅ на воздухе (при фиксированном давлении кислорода $p_{O_2} = 21$ кПа) с ростом ионного радиуса и числа неспаренных 4*f*-электронов в катионах образующих их редкоземельных элементов. По данным рис. 2, термическая стабильность манганитов RMn₂O₅ (R = Y, Ho–Lu) при понижении парциального давления кислорода повышается в ряду от РЗЭ с наименьшим ионным радиусом и наименьшим числом 4*f*-неспаренных электронов (Lu) к РЗЭ с наибольшими показателями (Y).

Для сравнения температурных зависимостей равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации гексагональных манганитов $RMnO_3$ (R = Y, Но-Lu) была провелена их разбивка на лве группы. В первую группу вошли манганиты Но и Ү (рис. 4). Это сделано потому, что в работе [30] указано на возможность изменения структуры соединений RMnO₃ для этих элементов из-за критичных размеров образующих их ионов согласно фактору толерантности Гольдшмидта. Рентгеноструктурный анализ не обнаружил никаких аномалий в структуре указанных соединений, т.е. в указанных интервалах температур и давлений кислорода они являются гексагональными. Об идентичности структур косвенно свидетельствует и схожесть приведенных на рис. 4 зависимостей. Их наклон указывает на близкие величины ΔH реакций диссоциации YMnO₃ и HoMnO₃ и малые различия величин ΔS . Согласно [30], окислительные условия способствуют образованию орторомбической фазы, а с учетом того, что наши эксперименты были проведены на низкокислородной границе области гомогенности фаз, в восстановительных условиях следует ожидать существования гексагональных модификаций, что и наблюдалось. По этим данным рассчитаны изменения термодинамических функций реакций диссоциации и образования изучаемых оксидов (табл. 3). Расчеты проводили при допущении, что все участвующие в реакции вещества имеют стехиометрический состав. Для второй группы манганитов RMnO₃ (R = Er-Lu) аналогичные зависимости приведены на рис. 5. Видно.



Рис. 3. Рентгенограмма продуктов диссоциации $ErMnO_3$: $1 - ErMnO_3$, $2 - Er_2O_3$, $3 - MnO_3$.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022



Рис. 4. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений RMnO₃ (R = Y, Ho).

что полученные данные не слишком отличаются для разных РЗЭ, за исключением Tm и Yb. Зависимости равновесного паршиального давления кислорода для реакций диссоциации TmMnO₃ и YbMnO₃ от обратной температуры представлены двумя линиями (высокотемпературной и низкотемпературной). Изменение угла наклона данной зависимости характеризует изменение энтальпии реакции диссоциации этого вещества, что может свилетельствовать об изменениях его химического состава, структуры и т.д. Рентгенофазовые исследования показали, что в данных случаях соотношение продуктов реакции диссоциации отклоняется от уравнения (3), т.е. исследуемая исходная фаза в процессе реакции диссоциации обогашается одним из металлических компонентов, ее состав не соответствует стехиометрическому. Это приводит к аномальному изменению равновесного давления кислорода. Одной из причин может быть наличие в соединениях при относительно низких температурах широкой области гомогенности по катионам, схема процесса рассмотрена нами в [31]. Другой возможной причиной может быть влияние изменения кислородной нестехиометрии оксида на равновесное давление кислорода реакции его диссоциации, этот вариант рассмотрен в [32] на примере оксида LaMnO₃. Установлено, что LaMnO₃, имеющий орторомбическую структуру, может иметь как положительные, так и отрицательные значения кислородной нестехиометрии в зависимости от температуры и давления кислорода [33]. Необходимо обратить внимание, что, по данным [34], величина кислородной нестехиометрии в оксидах $RMnO_3$ (R = = La, Pr, Nd, Sm-Y) в температурном интервале 1073-1373 К уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Поэтому, вероятнее всего, в нашем случае определяющую роль в изменении равновесного парциального давления кислорода



Рис. 5. Зависимости равновесного парциального давления кислорода от обратной температуры для реакции диссоциации соединений $RMnO_3$ (R = Er-Lu): Tm(1) и Yb(1) – низкотемпературные, Tm(2) и Yb(2) – высокотемпературные.

при диссоциации оксидов RMnO₃ играет изменение его катионного состава.

Термодинамические данные образования из элементов соединений RMn_2O_5 и $RMnO_3$, рассчитанные из наших данных, в сравнении с результатами [35, 36] представлены в табл. 3. Следует отметить, что данные [35, 36] получены не только другим методом, но и при более высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена эволюция гетерогенных равновесий в сложных оксидных системах R-Mn-O (R = Y, Ho-Lu) при изменении давления кислорода. Показано, что парциальное давление кислорода оказывает существенное влияние на стабильность сложных оксидных соединений. Это имеет большое значение для практического использования материалов на основе манганитов РЗЭ. Установлена тенденция повышения термической стабильности манганитов RMn_2O_5 (R = Y, Ho-Lu) в условиях понижения парциального давления кислорода по мере увеличения ионного радиуса и числа 4f-неспаренных электронов образующего их катиона редкоземельного элемента. Отмечено, что термическая стабильность манганитов RMnO₃ (R = Y, Ho-Lu) при понижении парциального давления кислорода зависит от возможной негомогенности соединений по катионам и кислороду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП "Урал-М".

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

	$-\Delta H_T^0,$ к,	Дж/моль	ΔS_T^0 , Дж/моль К		
Соединение	наши данные	литер. данные	наши данные	литер. данные	
YMn ₂ O ₅	2140.02	2048.4 [34]	454.71	_	
HoMn ₂ O ₅	2220.65	2052.2 [34]	578.11	467.1 [34]	
ErMn ₂ O ₅	2184.28	2037.0 [34]	540.92	471.0 [34]	
TmMn ₂ O ₅	2193.35	_	549.74	_	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	2048.35	2019.3 [34]	418.3	459.6 [34]	
YbMn ₂ O ₅	2097.99	1999.6 [34]	491.4	445.3 [34]	
LuMn ₂ O ₅	2179.89	—	524.5	_	
YMnO ₃	1503.83	1452.6 [35]	212.77	261.2 [35]	
HoMnO ₃	1485.87	1439.1 [35]	239.49	261.0 [35]	
ErMnO ₃	1541.69	1447.8 [35]	282.63	261.1 [35]	
TmMnO ₃	1569.23	_	309.79	_	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	1424.20	1441.4 [35]	178.39	267.5 [35]	
YbMnO ₃	1515.75	—	284.02	—	
низкотемпературная зависимость					
высокотемпературная зависимость	1440.24	1410.4 [35]	232.7	263.9 [35]	
LuMnO ₃	1559.5	1435.9 [35]	284.9	262.9 [35]	

Таблица 3. Термодинамические данные образования соединений RMn₂O₅ и RMnO₃ из элементов

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 24526.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.239
- Schmidt H. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 140502. https://doi.org/10.1063/5.0032988
- Kumar N.P., Singh D., Patidar M.M. et al. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 487. https://doi.org/10.1007/s00339-019-2776-5
- 4. *Vopson M.M.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2015. V. 40. P. 223.
- https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584
- Yang L., Li X., Liu M.F. et al. // Scientific Rep. 2016. V. 6. P. 34767. https://doi.org/10.1038/srep34767
- Balli M., Jandl S., Fournier P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 102401. https://doi.org/10.1063/1.4943109
- Tozri A., Dhahri E. // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 152. P. 109960. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109960
- Balli M., Fournier P., Jandl S. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2017. V. B96. P. 146401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.146401

- Fedorova O.M., Vedmid' L.B., Balakirev V.F. // Dokl. Phys. 2018. V. 63. № 8. Р. 317. [Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф. // Докл. АН. 2018. Т. 481. № 6. С. 615. https://doi.org/10.1134/S1028335818080074
- De Lima A.F. // J. Solid State Chem. 2021. V. 299. P. 122175. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122175
- Balakirev V.F, Golikov Yu.V., Titova S.G. et al. // Dokl. Phys. Chem. 1999. V. 367. № 4—6. Р. 223. [Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В., Титова С.Г. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 4. С. 507.]
- Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Inorg. Mater. 2003.
 V. 39. Suppl. S1–S10. https://doi.org/10.1023/A:1024115817536
- 13. Vedmid' L.B., Titova S.G., Golikov Yu.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. № 6. Р. 1014. [Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.]
- Golikov Yu.V., Balakirev V.F., Titova S.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 1. Р. 13. [Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 17.]
- Fedorova O.M., Balakirev V.F., Golikov Yu.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. Р. 173. [Федорова О.М., Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 209.] https://doi.org/10.1134/S0036023611020070

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 6 2022

- Vedmid' L.B., Balakirev V.F., Yankin A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2007. V. 71. № 8. Р. 1183. [Ведмидь Л.Б., Балакирев В.Ф., Янкин А.М. и др. // Изв. РАН. 2007. Т. 71. № 8. С. 1218.] https://doi.org/10.3103/S1062873807080382
- 17. Yankin A.M., Vedmid' L.B., Fedorova O.M. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 429. № 6. Р. 770. [Янкин А.М., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. et al. // Докл. АН. 2009. Т. 429. № 6. С. 770.] https://doi.org/10.1134/S0012501609120069
- Balakirev V.F., Yankin A.M., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. Р. 1774. [Балакирев В.Ф., Янкин А.М., Федорова О.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1881.] https://doi.org/10.1134/S0036023610110148
- 19. Vedmid' L.B., Yankin A.M., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. Р. 519. [Beдмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 5. С. 689.] https://doi.org/10.1134/S0036023614050180
- 20. *Gates-Rector S., Blanton T.* // Powder Diffr. 2019. V. 34. Nº 4. P. 352.
- https://doi.org/10.1017/S0885715619000812
- Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210. https://scripts.iucr.org/cgi-bin/papershw0089
- Sharma N., Das A., Prjapat C.L. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 348. P. 120. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.08.021
- Uchiyama T., Kohn K., Kagomiya I. // Ferroelectrics. 2002. V. 280. P. 131. https://doi.org/10.1080/00150190214799
- Kagomiya I., Kakimoto K., Ohsato H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 255. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.035
- Grzechnik A., Tolkiehn M., Morgenroth W. et al. // J. Phys.: Condens. Mater. 2010. V. 22. P. 275401. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/27/275401

- Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 1209. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.009
- Samal S.L., Magdaleno T., Ramanujachary K.V. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 643. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.007
- Tong P., Despina Louca, Li Nara, Cheong S.W. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater Phys. 2012. V. 86. P. 094419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094419
- 29. Yankin A.M., Balakirev V.F., Vedmid' L.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 11. Р. 1899. [Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.]
- Sverre M. Selbach, Amund Nordli Lovik, Kristin Bergum et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 528. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.024
- Yankin A.M., Balakirev V.F., Fedorova O.M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 11. Р. 1714. [Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1932.] https://doi.org/10.1134/S0036024406110033
- 32. Jacob K.T., Attaluri M. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 934. https://doi.org/10.1039/B208550J
- Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52. https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4
- 34. Atsumy T., Ohgushi T., Namikata H. et al. // J. Alloys Compd. 1997. V. 252. P. 67. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02610-2
- 35. Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K. et al. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. P. 1. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01881-6
- 36. Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys Compd. 1996. V. 238. P. 35. https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02253-0