

ИННОВАЦИИ В ОБЛАСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

И.А. Вербенко, зав. лаб. НИИ физики Южного федерального университета
канд. физ.-мат. наук, ilich001@yandex.ru

Л.А. Резниченко, зав. отд. НИИ физики Южного федерального университета
д-р физ.-мат. наук, проф., ilich001@yandex.ru

Изучены основные тенденции оптимизации свойств мультиферроиков. Показано, что в рамках традиционного твердофазного метода получить керамические материалы на основе феррита висмута не представляется возможным. Указаны пути повышения устойчивости материалов на основе BiFeO_3 . Проводится анализ возможных направлений оптимизации свойств сегнетомагнетиков, обеспечивающих их применение в инновационной экономике России. Выделены вероятные будущие направления развития.

Ключевые слова: сегнетомагнетики, мультиферроики, керамика, новые технологии, спинтроника, феррит висмута.

MAJOR TRENDS TO OPTIMIZE THE PROPERTIES OF MULTIFERROICS

I.A. Verbenko, Head of Department, Institute of Physics, Southern Federal University,
Doctor of Physics and Mathematics, ilich001@yandex.ru

L.A. Reznichenko, Head of Department, Institute of Physics, Southern Federal University,
Ph.D. of Physics and Mathematics, Professor, ilich001@yandex.ru

The article examines the key trends to optimize the properties of multiferroics. It is shown that in the framework of the traditional solid-phase method it is not possible to obtain ceramic materials based on bismuth ferrite. Ways to improve the resistance of materials are based on BiFeO_3 . The analysis of the possible directions of optimization of ferroelectromagnets' properties ensuring their use in the innovation economy in Russia. The article highlights the likely future trends of development.

Key words: ferroelectromagnets, multiferroics, ceramics, new technologies, spintronics, bismuth ferrite.

Введение

Ранее в [1] нами представлены и обобщены результаты более чем 40-летней деятельности отдела активных материалов в области создания бессвинцовых сегнетопьезоматериалов, проведен анализ динамики развития этого направления в России и в мире. Однако, в настоящее время научно-техническая модернизация производственных активов, физическое и моральное старение которых привело к технологическому отставанию отечественной промышленности, определили необходимость создания нового поколения конкурентоспособной материаловедческой продукции. Стремление к универсализации привело к совмещению в одной химической композиции нескольких разнородных функций, что в силу различных фундаментальных физических ограничений, затруднило реализацию принципов действия многих устройств. Кроме того, стало очевидным, что возможности создания новых электрически активных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ и способов их получения, а достижение необходимого разнообразия опций невозможно в рамках традиционных монообъектов, что определило основные направления поиска инноваций в данном направлении. В ряде случаев неизбежным оказался переход к гетерогенным

структурам – мультифункциональным, мультиферроидным – и, прежде всего к композитам, сочетающим принципиально разные макросвойства (электрические, магнитные, свойства упругости). Используя же инновационный подход к совершенствованию мультифункциональных материалов существенных результатов можно достичь и на основе монофазных мультиферроиков.

В 1969 г. японский ученый Кетзаро Аизу объединил эти три класса веществ (ферромагнетики, сегнетоэлектрики и сегнетоэластики) в один с общим названием ферроики, что связано с наличием в их английском названии общей приставки «ферро». Мультиферроики – класс кристаллических твердых тел, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. Материалы, обладающие одновременно магнитным и электрическим упорядочением, называют сегнетомагнетиками [2]. Взаимодействие электрической и магнитной подсистем может проявляться в них в виде ряда эффектов, например, магнитоэлектрического (МЭ) эффекта [2].

Исследования сегнетомагнетиков начались в 1961 г. с открытия линейного МЭ эффекта у монокристаллов оксида хрома (III) [3]. В настоящее время получено более 80 однофазных сегнетомагнетиков либо в виде индивидуальных соединений, либо их твердых растворов (ТР). Только два из них, а именно, $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ и $\text{Mn}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ – естественного происхождения.

Длительное время мультиферроики представляли чисто академический интерес, поскольку они обладали либо недостаточно высокими значениями МЭ эффекта при температурах, близких к комнатным, либо достаточно заметным МЭ эффектом, но при температурах, значительно ниже комнатной. Так, очень большой, в общепринятой терминологии «гигантский» МЭ наблюдался у оксида хрома ($3,7 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}(\text{м}^2 \text{ Э})^{-1}$), а в материале TbPO_4 он составил ($3 \cdot 10^{-10} \text{ Кл}(\text{м}^2 \text{ Э})^{-1}$) [4] но при температурах менее 2К.

В последнее время, после открытия гигантского МЭ при комнатных температурах [5] значительно возрос интерес к исследованиям в данном направлении, что также связано с совершенствованием технологии исследований и возможностью, как следствие этого, наблюдать новые явления, зачастую перспективные для практического применения [6]. Интерес представляют такие эффекты, как линейный МЭ эффект или индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность; эффект взаимного МЭ контроля, или переключения спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем; эффект магнитоёмкости, или изменение магнитной постоянной под действием магнитного поля (рис. 1).

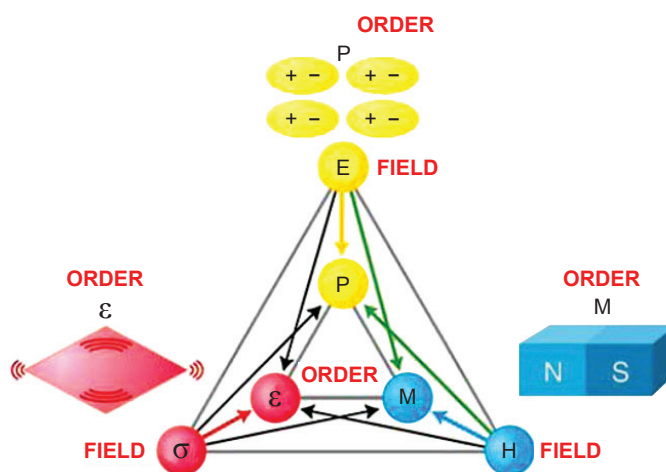


Рис. 1. Схема взаимодействия упорядоченных подсистем в мультиферроиках

В настоящее время по способу возникновения мультиферроидного состояния можно выделить три основные группы мультиферроиков: однофазные мультиферроики, представленные, главным образом, сложными оксидами, например, гексагональными манганитами и висмут-содержащими перовскитами [7, 8]; композиты различной связности, например, классические сегнетоэлектрики со шпинелями [9]; наносегнетоэлектрические материалы, в которых возникновение магнетизма связано с поверхностными эффектами [10].

Среди перечисленных групп наиболее простыми и технологичными, безусловно, являются однофазные мультиферроики. Тем более, что оксиды со структурой типа перовскита наряду с кремнием и оксидом кремния, признаны основными материалами сферы информационных технологий, что существенно облегчает их производство и внедрение в новые промышленные циклы.

Однако, соединений, потенциально пригодных для создания мультиферроиков, не так много. Так, для возникновения магнитного упорядочения при достаточно высоких температурах необходимо присутствие в составе сложного оксида большого количества магнитных ионов, таких как Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} (табл. 1). Условия существования структуры типа перовскита [11] определяют возможность встраивания указанных ионов лишь в В-подрешетку структуры ABO_3 . Кроме того, необходимость усиления пьезоэлектрической активности делает предпочтительным использование в качестве А-катионов сегнетоактивных ионов – Pb^{2+} либо Bi^{3+} . При этом с учетом экологических факторов [12] и сочетаемости с магнитными ионами в наиболее устойчивых степенях окисления (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+}) наиболее перспективными следует считать именно висмут-содержащие ТР.

Таким образом, одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута, BiFeO_3 , обладающий, к тому же, рекордно высокими значениями температур сегнетоэлектрического (СЭ) (T_C (температура Кюри) ~ 810 °С) и магнитного (T_N (температура Нееля) ~ 370 °С) фазовых переходов (ФП) [2, 13].

Именно обнаружение в пленках BiFeO_3 гигантского линейного МЭ и гигантской поляризации [14], а также признание феррита висмута перспективной основой для использования в спиновой электронике [15] послужили толчком для интенсификации исследований в данном направлении. За последние несколько лет научные изыскания, связанные с разработкой и совершенствованием мультиферроиков, стали одной из наиболее «горячих» областей материаловедения, инициировав написание значительного количества обзоров по данной тематике, например [7, 8, 16, 17].

Основные трудности создания мультиферроиков. Рассмотрим основные трудности, препятствующие широкому применению мультиферроиков на основе феррита висмута.

Прежде всего, это структурная неустойчивость, обусловленная пограничным положением этого соединения в структурном типе перовскита [11]; высокая проводимость и термическая нестабильность, связанные, с одной стороны, с близостью температур спекания ($T_{\text{сп}}$) и инконгруэнтного плавления, а с другой, с переменной степенью окисления железа. Кроме того, феррит висмута обладает спин-модулированной структурой, препятствующей, по мнению некоторых авторов [18, 19] магнитоэлектрическому взаимодействию. Критична зависимость структуры BiFeO_3 и от термодинамической предыстории (условий получения) [20, 21]. Это обусловлено узким концентрационным интервалом существования фазы BiFeO_3 и весьма широкими областями кристаллизации промежуточных соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [22–27], а также летучестью Bi_2O_3 [28] и сложностью реакции в эквимоларной смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [29, 30], зависимостью свойств от физико-химического состояния исходных реагентов, с чем связано образование в процессе синтеза и спекания этого объекта довольно заметного (~ 10 %) количества трудноустраняемых «балластных» фаз [31, 32], в том числе, и непрореагировавших исходных компонентов [33].

Многоплановость и сложность дефектной ситуации обуславливает значительную температурную нестабильность диэлектрических свойств фаз на основе феррита висмута, выра-

Таблица 1

Некоторые свойства соединений типа BiMO_3

М	Пространственная группа	Сегнето-электричество	Магнетизм	Условия синтеза	Комментарии
Al	$R3c$	$T_C > 520$ $P_s = 9$	d^0	1000, 6 ГПа	
Ga	$R3ca$	Центросим.	d^0	1200, 6 ГПа	
In	$Rna2_1$	$T_C > 600$ $P_s = 18$	d^0	1000, 6 ГПа	P_s по модели точечных зарядов
Sc	$C2/c$	Центросим.	d^0	1140, 6 ГПа	
Cr	$C2/c$	Центросим.	$T_N = 109\text{K}$, AFM, G-тип	1380, 6 ГПа	
Mn	$C2/c$	Центросим.	$T_C = 100\text{K}$, FM	500–1110 ГПа, 4–6 ГПа	Обсуждается
Co	$P4mm$	$T_C > 247$ $P_s = 175$	$T_N = 197$, AFM, G-тип	970, 6 ГПа	Расчеты по фазам Берри
Ni	$P\bar{1}$	Центросим.	$T_N = 27$, AFM	1000, 6 ГПа	
$\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$	$R3c$	T_C не известна, $P_s = 63$	$T_N = 130\text{K}$, AFM	1000, 6 ГПа	P_s по модели точечных зарядов
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$	$C2$	T_C не известна, $P_s = 20$	$T_C = 140\text{K}$, FM	800, 6 ГПа	P_s по модели точечных зарядов
$\text{Mn}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}$	$Pn2_1m$	T_C не известна, $P_s = 60$	Ближний порядок	800, 6 ГПа	P_s по модели точечных зарядов
$\text{Ti}_{3/8}\text{Fe}_{2/8}\text{Ni}_{3/8}$	$R3c$	–	–	Множественный обжиг при атм. давлении	Остаточная поляризация петель диэл. гистерезиса
$\text{Ti}_{3/8}\text{Fe}_{2/8}\text{Mg}_{3/8}$	$R3c$	$T_C = 730$ $P_s = 0,5$	–	Множественный обжиг при атм. давлении	Остаточная поляризация петель диэл. гистерезиса

жающаяся в экстремальном поведении диэлектрической проницаемости в диапазонах температур, близких к комнатным [34, 35–38].

Таким образом, для создания подобных материалов требуется применение инновационных подходов при оптимизации технологических режимов на всех стадиях изготовления керамики.

Физико-химическое состояние исходных компонентов. В табл. 2 представлены результаты синтеза феррита висмута с использованием Fe_2O_3 квалификаций «ч. д. а.» и марки «р» производства США.

Видно, что при одних и тех же условиях синтеза BiFeO_3 , полученный из Fe_2O_3 квалификации «ч. д. а.», характеризуется небольшим содержанием примесных фаз, а при синтезе с

Таблица 2

Результаты синтеза BiFeO_3 из Fe_2O_3 квалификаций «ч. д. а.» и марки «р» производства США

Марка Fe_2O_3	Технологические режимы	Фазовый состав образцов, I/I ₁ , отн. ед.		
		BiFeO_3	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
«ч. д. а.»	$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 5$ ч.	100	9	5
«р»	$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 5$ ч.	5	100	60

использованием реактива марки «р» образуется лишь незначительное количество целевого продукта. При дальнейшем подборе температур из интервала $T = (700\div 850)^\circ\text{C}$ в первом случае добиться существенного снижения количества примесей в материале не удалось, во втором – содержание BiFeO_3 существенно не увеличилось. Можно предположить, что Fe_2O_3 марки «р» является более активной формой реагента, вследствие чего формирование смеси балластных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ начинается при более низкой температуре, чем образование феррита висмута. Экспериментально установлено, что проведение синтеза при более низких температурах из интервала $(500\div 700)^\circ\text{C}$ также не приводит к увеличению содержания BiFeO_3 в продуктах, полученных с использованием Fe_2O_3 марки «р» [39].

Вариации химического состава путем модифицирования. Одним из путей, позволяющих стабилизировать BiFeO_3 и оптимизировать его свойства, является введение в состав различных элементов, прежде всего, редкоземельных (РЗЭ) [40–48]. При этом отмечается рост магнитоэлектрических коэффициентов, связанный с особыми магнитными свойствами РЗЭ: несмотря на то, что их собственное ферромагнитное упорядочение происходит лишь при очень низких температурах, магнитная природа (*f*-ферромагнетизм) РЗЭ проявляется в усилении обменного взаимодействия между другими ферромагнитными ионами, например, Fe^{3+} , что и приводит к росту T_N . Введение достаточно жестких высокоионизированных ионов РЗЭ вместо легкодеформируемых ионов, например, Bi, неизбежно приводит к снижению устойчивости СЭ состояния и, следовательно, к снижению T_C и сближению температур СЭ и антиферромагнитного переходов, что весьма желательно для практических применений. Кроме того, замещение части ионов Bi приведет к усилению композиционного беспорядка в системе. А это, в свою очередь, будет способствовать лучшей спекаемости ТР и, кроме того, может привести к появлению новых слабоферромагнитных фаз [49–51].

Технология изготовления феррита висмута и ТР на его основе с РЗЭ детально изучена в [60]. Авторами показано, что наиболее существенно температурная устойчивость BiFeO_3 возрастает в ТР с РЗЭ, обладающими достаточно большими радиусами (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) (табл. 5), первой половины ряда (в этих случаях оптимальная $T_{\text{СП}}$ достигает $(930\text{--}950)^\circ\text{C}$. Для РЗЭ с малым радиусом (Tb; Yb; Lu) оптимальные $T_{\text{СП}}$ даже при максимальной степени введения составили всего 890°C . При уменьшении радиуса РЗЭ растет (во всем ряду) содержание примесных фаз, что также свидетельствует о снижении устойчивости $(\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x)\text{FeO}_3$. Так, для ТР с относительно небольшими ионами (Yb, Lu) содержание примесей достигает 50 %.

В [39] для указанных выше целей (повышения термической устойчивости феррита висмута и увеличения электрического сопротивления) мы использовали оксидные соединения переходных 3d-металлов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, и Zn), которые, как и 4f-элементы, обладают собственными магнитными моментами и могут оказать существенное влияние как на процесс изготовления керамик, так и непосредственно на магнитное упорядочение в ТР.

Ионы переходных 3d-металлов, благодаря промежуточной степени окисления, реализуемой в оксидных соединениях при твердофазном синтезе, обладают собственным магнитным

моментом, способствующим нарушению антиферромагнитного упорядочения и формированию ферромагнитных фаз, что также может спровоцировать разрушение пространственно-спиновой модуляции. Кроме того, близость ионных радиусов и электронного строения железа в составе BiFeO_3 и вводимых модификаторов, вероятно, должны способствовать расширению интервала образования непрерывных ГР. Высокая стереохимическая активность некоторых из перечисленных ионов (Ni , Co , Cu) и богатые валентные возможности могут благоприятствовать формированию смешанных оксидных соединений, образующих изоляционные слои в межкристаллитных прослойках и, за счет этого, приводить к снижению электропроводности керамик.

Кроме того, в [39] для модифицирования BiFeO_3 также использовали оксидные соединения, образующие при введении в исходные объекты «плавни» (B_2O_3 , Li_2CO_3), способные кардинальным образом повлиять на кинетику процессов синтеза и спекания керамик. Использовали и оксиды высокозарядных ионов (Nb_2O_5 и TiO_2), способные выступить в качестве дополнительных связующих агентов по отношению к примесным фазам на основе Bi_2O_3 . Модификаторы вводились сверхстехиометрически в количестве 0,5 масс. %.

Модифицирование феррита висмута соседними с железом по таблице Менделеева d -элементами (Mn , Co , Ni) приводит к повышению его термической устойчивости, что позволяет снизить содержание примесей в продуктах синтеза и вести спекание при более высокой температуре, что обеспечивает достижение более высокой плотности керамик.

Использование в качестве модификаторов стеклообразующих добавок (Li_2CO_3 , B_2O_3) приводит к активизации процесса разложения феррита висмута и не позволяет снизить количество примесей при синтезе и, тем более, спечь беспримесную керамику.

При модифицировании BiFeO_3 оксидами высокозарядных ионов (NiO , TiO_2) наблюдается снижение количества примесей при синтезе и увеличение оптимальных температур синтеза и спекания.

Подбор режимов синтеза. Как мы уже говорили, твердофазный синтез феррита висмута осложнен его фазовой нестабильностью и термической неустойчивостью, обуславливающими высокую электропроводность объектов. Для преодоления указанных негативных явлений необходимо определить механизмы, влияющие на формирование BiFeO_3 и ГР на его основе.

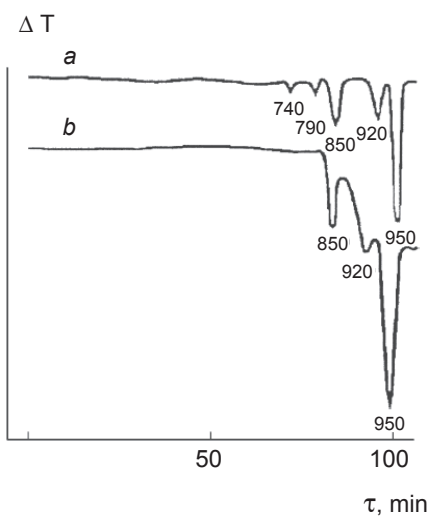


Рис. 2. Кривые ДТА

a – шихты состава $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, b – соединения BiFeO_3

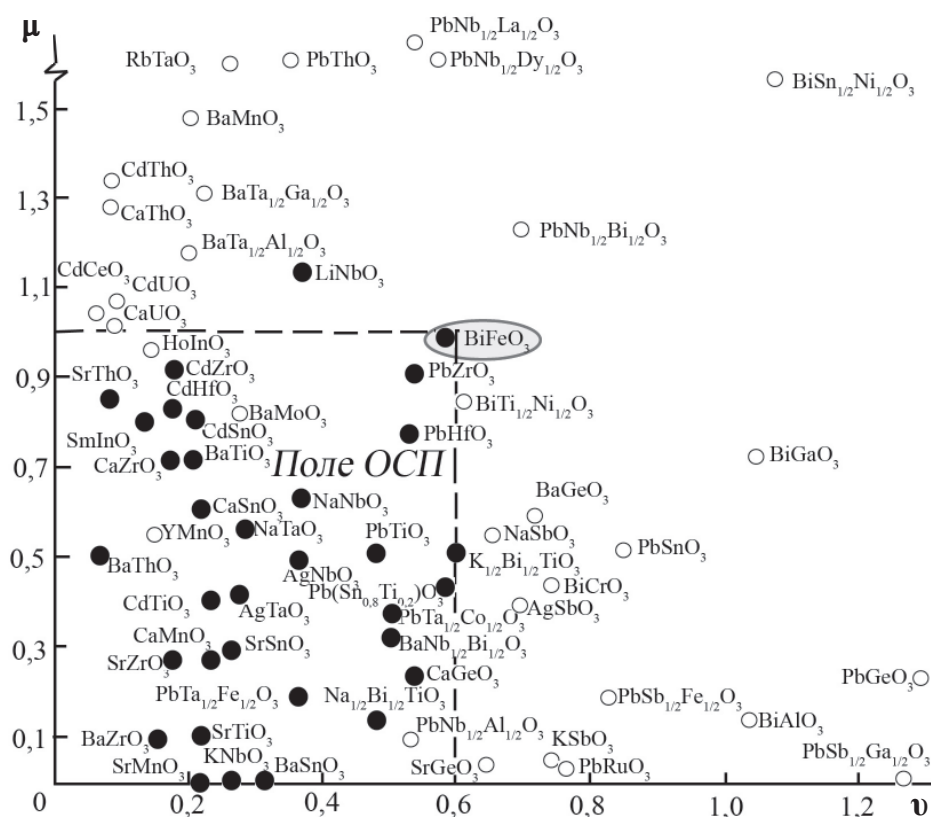


Рис. 3. Диаграмма параметров направленности ν и напряженности μ связей и область существования ОСП (окислов со структурой перовскита)

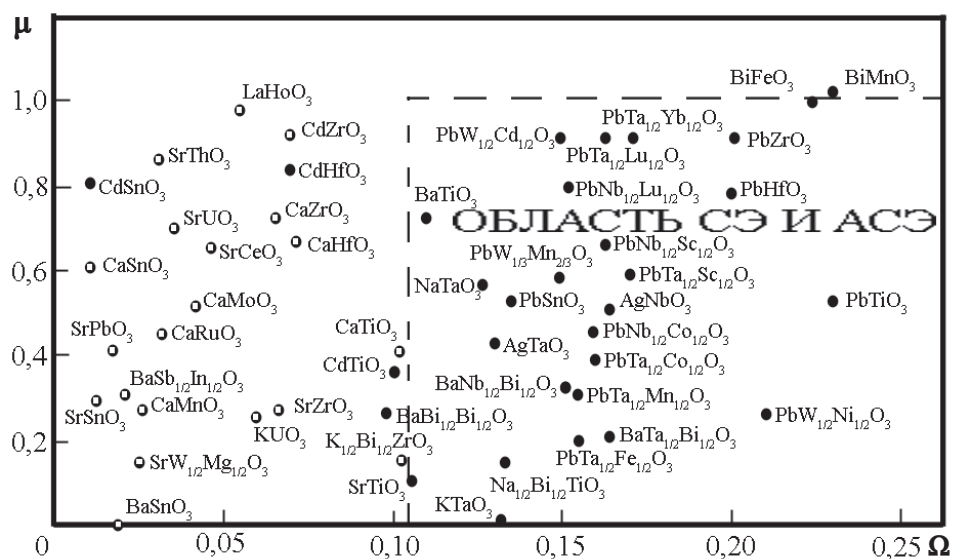


Рис. 4. Диаграмма параметров неравноценности Ω и напряженности μ связей и область существования сегнето- и антисегнетоэлектрических ОСП (окислов со структурой перовскита)

Реакция образования BiFeO_3 изучена в [52] с использованием дифференциального термического анализа (ДТА): определено, что смесь $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется 5 эндоэффектами: при 740°C происходит полиморфное превращение Bi_2O_3 , при 790°C – плавление эвтектики в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 850°C – фазовый переход BiFeO_3 , при 920 и 950°C – инконгруэнтное плавление BiFeO_3 , что косвенно указывает на то, что образование соединения произошло при температурах ниже 850°C (рис. 2). Это подтверждается структурными исследованиями, результаты которых показали, что реакция образования соединения начинается при 600°C [52].

Из диаграммы устойчивости соединений со структурой типа перовскита (рис. 3, 4), видно, что BiFeO_3 находится на границе устойчивости структурного типа перовскита как по параметру направленности (ν), так и по параметру напряженности (μ) химических связей [53]. В ряде других работ показано, что уже при температурах твердофазного синтеза BiFeO_3 термодинамически неустойчив [22–30].

Таким образом, как отмечалось выше, верхний предел температуры синтеза феррита висмута определяется его инконгруэнтным плавлением и не превышает 920°C , а вследствие термодинамической неустойчивости BiFeO_3 почти всегда содержит примесные фазы.

В ряде работ [34, 54–60] предложены альтернативные методы синтеза феррита висмута основанные на гель технологиях, разложении металлоорганических соединений либо применении холодного плазменного разряда. Однако большинство из этих методик не применимы для массового производства.

Механоактивация и закалка. В работе [61] поликристаллический BiFeO_3 синтезировали в две стадии методом твердофазных реакций при температурах $T_1 = T_2 = 800^\circ\text{C}$, длительностях изотермических выдержек $\tau_1 = 10$ час., $\tau_2 = 5$ час.; спекание проводили по обычной керамической технологии при $T_{\text{сп.}} = 850^\circ\text{C}$ в течение 2 час. Механоактивацию шихты, в состав которой входят Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, сконструированной в институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) [62], с частотой вращения барабанов 400 об/мин в течение 10 мин. Режимы синтеза и спекания BiFeO_3 , приготовленного из механоактивированной шихты: $T = 800^\circ\text{C}$, 2 час., $T_{\text{сп.}} = 825^\circ\text{C}$, 10 мин. Закалку (быстрое, со скоростью ~ 270 град./мин., охлаждение BiFeO_3 от $T_{\text{сп.}}$ до комнатной температуры) проводили только в последнем случае.

При этом установлено, что на нестабильное поведение диэлектрической проницаемости BiFeO_3 оказывают влияние межслоевые, межфазные и внутрифазовые перестройки, которые не сопровождаются сменой симметрии ячейки. Накопление свободных зарядов на поверхностях раздела приводит к диэлектрической дисперсии и потерям в переменных электрических полях, известных под названием Максвелл-Вагнеровская релаксация.

Определены режимы получения, включающие механоактивацию и закалку и позволяющие получить феррит висмута со стабильными диэлектрическими свойствами в высокотемпературной области. Показано, что с применением механоактивации, призванной уменьшить размеры и увеличить объемную площадь реагирующих веществ, и «закалки», способной «заморозить» дефекты и устранить эффект инконгруэнтного плавления, удается значительно ослабить диэлектрическую нестабильность этого соединения эксплуатационных температур.

Заключение

Таким образом, создание магнитоэлектрических материалов нового поколения с техническими характеристиками, многократно превышающими достигнутый уровень, обеспечивающее предпосылки для создания конкурентоспособных мегнито-сегнетоэлектрических технологий записи, хранения и считывания информации с потребительскими свойствами выше мирового уровня, является стратегически важной и осуществимой задачей современного сегнетопьезоматериаловедения. Ее реализация, основанная на применении прорывных технологий и инновационных методов дизайна перспективных материалов, является одним из наиболее вероятных направлений научно-технической революции 21 века.

Список литературы

1. Резниченко Л.А., Вербенко И.А. Бесвинцовое сегнетопъезоматериаловедение: ретроспектива—современность—прогнозы // *Инноватика и экспертиза*. № 1(10). 2013 г. С. 227—236.
2. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // *УФН*. 1982 г, vol. 137, 415 p.
3. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // *ЖЭТФ*. Т.40. 1961 г. № 4. С. 1035—1041.
4. Rado G.T., Ferrari J.M., Maisch W.G. // *Phys. Rev.* 1984. В. 29. 4041.
5. Wang J. // *Science*, vol. 299, 1719 p. (2003).
6. Звездин А.К., Пятаков А.П. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мульти-ферроиках // *УФН*. 1991 г. Т. 174. № 4. С. 465—470.
7. Selbach S.M. Structure, stability and phase transitions of multiferroic BiFeO₃ // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. Trondheim. 213 p. (2009).
8. Вербенко И.А. Многокомпонентные мультифункциональные электроактивные среды с различной термодинамической предысторией // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 2009 г. 242 с.
9. Lopatin S., Lopatina I., Lisnevskaya I. Magnetoelectric PZT/ferrite composite material // *Ferroelectrics* vol. 162, pp. 63—68. (1994).
10. Sundaresan A., C.N.R. Rao, *Nano Today* 4, 96. (2009).
11. Фесенко Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1983 г. 160 с.
12. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // *Official Journal of the European Union*. 2003. № 37, pp. 19—23.
13. Веневцев Ю.И., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики // М.: Наука. 1982 г. 223 с.
14. Wang J., Nagarajan J.V., Zheng H., et. al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures // *Science*, vol. 299, pp. 1719 (2003).
15. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *Успехи физических наук*. 2004 г. Т. 174. С. 465.
16. Preller W., Singh M.P., Murugavel P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film // *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, pp. 803—832. (2005).
17. Li Q.C., Liu J.-M. Three-sublattice mean-field approach for magnetoelectric coupling in multiferroics // *Physical Review B*. 75. 064415. (2007).
18. Залесский А.В., Звездин А.К., Фролов А.А., Буш А.А. Пространственно-модулированная структура в BiFeO₃ по результатам исследования спектров ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe // *Письма в ЖЭТФ*, 2000 г. Т. 71. № 11. С. 682.
19. Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе Bi_{1-x}La_xFeO₃ по данным ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe // *ФТТ*. 2003 г. Т. 45. № 1. С. 134.
20. Командин Г.А., Торгашев В.И., Волков А.А., Породинков О.Е., Спектор И.Е., Буш А.А. Оптические свойства керамики BiFeO₃ в диапазоне частот 0,3—30 THz // *ФТТ*, 2010 г. Т. 52, № 4, С. 684—692.
21. Командин Г.А., Торгашев В.И., Волков А.А., Породинков О.Е., Пронин А.А., Исхакова Л.Д., Буш А.А. Оптические свойства керамики BiFeO₃ в диапазоне частот 0,3—30 THz // *ФТТ*, 2010 г. Т. 54, № 6, С. 1120—1127.
22. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Рудь Е.Я., Терехова В.А. Фазовая диаграмма системы окись висмута — окись железа // *Изв. АН СССР*. 1965 г. Сер. хим. № 5. С. 905—906.
23. Maitre A., Francois M., Gachon J.C. Experimental Study of the Bi₂O₃—Fe₂O₃ Pseudo-Binary System // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25. № 1. (2004).
24. Selbach Sverre M., Einarsrud M.-A., G. Tor. On the Thermodynamic Stability of BiFeO₃ // *Chem. Mater*, vol. 21, pp. 169—173. (2009).

25. Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ // *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3984–3986. (2008).
26. Phapale S., Mishra R., Das D. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary Bi₂O₃–Fe₂O₃ system // *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, pp. 137–141. (2008).
27. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃ // *Phys. Rev. B*, vol. 77. № 1. P. 014110-1-11. (2008).
28. Картавцева М.С., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Савинов С.А. Исследование тонких пленок мультиферроика BiFeO₃, полученных методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. № 1. С. 3–14. (2008).
29. Федулов С.А., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Смажевская Е.Г. Высокотемпературные рентгеновские и термографическое исследования феррита висмута // *Кристаллография*. 1961 г. Т. 6. № 8. С. 795–796.
30. Mukherjee J.L., Wang F.Y. Kinetics of Solid-State Reaction of Bi₂O₃ and Fe₂O₃ // *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 31–34. (1971).
31. Achenbach G.D., James W.J., Gerson R. Preparation of Single-Phase polycrystalline BiFeO₃ // *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, pp. 437. (1967).
32. Valant M., Axelsson A.-K., Alford N. Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃ // *Cham. Mater*, vol. 19, pp. 5431–5436. (2007).
33. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Свойства механоактивированного феррита висмута // *Изв. РАН*. 2012 г. Сер. Физ. Т. 76. № 7. С. 888.
34. Mazumder R., Chakravarty D., Bhattacharya D., Sen A. Spark plasma sintering of BiFeO₃ // *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 555–559.
35. De-Chang Jia, Jia-Huan Xu, Hua Ke, Wen Wang, Yu Zhou. Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders // *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 3099 (2009).
36. Андрюшин К.П., Павелко А.А., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алешин В.А., Резниченко Л.А. / Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков BiFeO₃ / РЗЭ // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2010 г. Т. 75. № 8. С. 1137.
37. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры сегнетомагнетика BiFeO₃ // *Экология промышленного производства*, 2012 г. № 2, С. 65.
38. Миллер А.И., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Диэлектрическая нестабильность феррита висмута: причины и пути устранения // *Сборник материалов первого Международного Междисциплинарного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопъезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива–современность–прогнозы)» («LFFC-2012»)*. Ростов-на Дону. Б. Сочи. 2012 г. С. 407–417.
39. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. Исследование возможностей повышения термической устойчивости мультиферроика BiFeO₃ путем варьирования катионного состава // *Конструкции из композиционных материалов*. 2013 г. № 2. С. 50–57.
40. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Амиров А.А., Батдалов А.Б. Получение, структура и магнитные свойства твердых растворов мультиферроиков Bi_{1-x}La_xFeO₃ // *Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»)*. Ростов-на-Дону. Б. Сочи. 2009. С. 27–36.
41. Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Амиров А.А., Батдалов А.Б. Синтез, кристаллическая структура и магнитная восприимчивость керамических твердых растворов системы Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ // *Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»)*. Ростов-на-Дону. Б. Сочи. 2009 г. С. 37–40.

42. Вербенко И.А., Алешин В.А., Кубрин С.П., Сарычев Д.А., Резниченко Л.А., Амиров А.А., Батдалов А.Б. Зеренное строение, мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону. Б. Сочи. 2009 г. С. 172–178.
43. Вербенко И.А., Алешин В.А., Кубрин С.П., Сарычев Д.А., Резниченко Л.А., Амиров А.А., Батдалов А.Б. Микроструктура, мессбауэровский эффект, диэлектрические и магнитоэлектрические свойства керамик системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ // Сборник материалов второго Междисциплинарного Международного Симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» («Multiferroic-2009»). Ростов-на-Дону. Б. Сочи. 2009 г. С. 41–47.
44. Вербенко И.А., Гуфан Ю.М., Кубрин С.П., Амиров А.А., Павелко А.А., Алешин В.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Осипенко И.А., Сарычев Д.А., Батдалов А.Б. Структура, зеренное строение и физические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A = La, Nd) // Известия РАН. Серия физическая. 2010 г. Т. 74. № 8. С. 1192–1194.
45. Uniyal P., Yadav K.L. Study of dielectric? Magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ // Materials Letters, pp. 2858–2861. (2008).
46. Nalwa K.S., Garg A., Upadhyaya A. Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite // Materials Letters, vol. 62, pp. 878–881. (2008).
47. Xu J.M., Wang G.M., Wang H.X., Ding D.F., He Yu. Synthesis and weak ferromagnetism of Dy-doped BiFeO_3 powders // Materials Letters, vol. 63, pp. 855–857. (2009).
48. Мурашов В.А., Раков, Д.Н., Экономов Н.А., Звездин А.К., Дубенко И.С. Квадратичный магнитоэлектрический эффект в монокристаллах $(\text{Bi}, \text{La})\text{FeO}_3$ // ФТТ, 1990 г. Т. 32, № 7, С. 2156–2159.
49. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Selezneva E.K., Vieira J.M., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Kholkin A.L. Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics // Materials Letters, vol. 62, pp. 1927–1929, (2008).
50. Jun Y.-K., Hong S.-H. Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO_3 ceramics // Solid State Communication, vol. 144, pp. 329–333, (2007).
51. Dhahri Ja., Boudard M., Zemni S., Roussel H., Oumezzine M. Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite // Journal of Solid State Chemistry, vol. 181, pp. 802–811 (2008).
52. Разумовская О.Н., Кулешова Т.Б., Рудковская Л.М. Реакции образования BiFeO_3 , $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ и $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ // Неорганические материалы. 1983 г. Т. 19. № 1. С. 113–115.
53. Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F., Chen X.Y., Liu J.-M. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering // Appl. Phys. Lett, vol. 84. № 10. P. 1731–1733. (2004).
54. Mishra R.K., Pradhan Dillip K, Choudhary R.N.P., Banerjee A. Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO_3 nanoceramics // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 320. P. 2602–2607. (2008).
55. R. Mazumder, P. Sujatha Devi, Dipten Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, M. Raja. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 // Applied Physics Letters, vol. 91, p. 062510-1-3. (2007).
56. Farhadi S., Zaidi M. Bismuth ferrite (BiFeO_3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: a novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions // J. Mol. Catalysis A: Chemical, vol. 299, pp. 18–25. (2009).
57. Xu J.H., Ke H., Jia D.-Ch., Weng W., Zhou Y. Low-temperature synthesis of BiFeO_3 nanopowders via a sol-gel method // J. Alloys and Compounds, vol. 472, pp. 473–477. (2009).
58. He X., Gao L. Synthesis of pure phase BiFeO_3 powders in molten metal nitrates // Ceramics International, vol. 35, pp. 975–978. (2009).
59. Mazumder R. Chakravarty D. Bhattacharya D., Sen A. Spark plasma sintering of BiFeO_3 // Materials Research Bulletin, vol. 44, pp. 555–559. (2008).
60. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрияшин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твердых растворов с ферритами редкоземельных элементов // Сборник материалов VII Международной научно-технической конференции «Фунда-

ментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC-2009). Москва. МИРЭА: ЦНИИ «Электроника». 2009 г. С. 155–160.

61. Миллер А.И., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Диэлектрическая нестабильность феррита висмута: причины и пути устранения // Сборник материалов первого Международного Междисциплинарного симпозиума «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (ретроспектива—современность—прогнозы)» («LFFC-2012»). Ростов-на Дону. Б.Сочи. 2012 г. С. 407–417.

62. Avvakumov E.G., Potkin A.M., Bertznyak V. // Patent RF. №1584203A1, В O2 C17/08. Planetary mill / M. Publ. 18.06.87.

References

1. Reznitchenko L., Verbenko I. (2013) *Bessvintsovoe segnetop'ezomaterialovedenie: retrospektiva—sovremenost'—prognozy* [Lead-free ferroelectric piezoelectric Materials: Retrospective-modernity-forecasts]. *Innovatika i ekspertiza* [Innovation and expertise], no. 1(10), pp. 227–236.

2. Smolensky G., Chupis I. (1982) *Segnetomagnetiki* [Ferroelectromagnets]. *UFN* [UFN], vol. 137, p. 415.

3. Astrov D. (1961) *Magnitoelektricheskiy effekt v okisi khroma* [Magnetoelectric effect in chromium oxide]. *ZhETF* [JETP], vol. 40, no. 4, pp. 1035–1041.

4. Rado G.T., Ferrari J.M., Maisch W.G. (1984) *Phys. Rev. B.* 29. 4041.

5. Wang J. (2003) *Science*, vol. 299, 1719 p.

6. Zvezdin A., Piatakov A. (1991) *Fazovye perekhody i gigantskiy magnitoelektricheskiy effekt v mul'tiferroikakh* [Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics]. *UFN* [UFN], vol. 174, no. 4, pp. 465–470.

7. Selbach S.M. (2009) Structure, stability and phase transitions of multiferroic BiFeO₃. Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. Tronhaim. 213 p.

8. Verbenko I. (2009) *Mnogokomponentnye mul'tifunktional'nye elektroaktivnye sredy s razlichnoy termodinamicheskoy predystoriyei* [Multicomponent multifunctional electroactive environment with different thermodynamic histories]. *Diss. kand. fiz.-mat. Nauk* [Diss. Doctor of Physics and Mathematics]. Rostov-on-Don, 242 p.

9. Lopatin S., Lopatina I., Lisnevskaya I. (1994) Magnetoelectric PZT-ferrite composite material. *Ferroelectrics*, vol. 162, pp. 63–68.

10. Sundaresan A., C.N.R. Rao, *Nano Today* 4, 96 (2009).

11. Fesenko E.G., Dantsiger A.Ya., Razumovskaya O.N. (1983) *Novye p'ezokeramicheskie materialy* [New piezoceramic materials]. *Izd-vo RGU* [RSU Publishers]. Rostov-on-Don, 160 p.

12. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. Official Journal of the European Union. 2003, no. 37, pp. 19–23.

13. Venevtsev Y., Gagulin V., Lyubimov V. (1982) *Segnetomagnetiki* [Ferroelectromagnets]. *Nauka* [Science]. Moscow, 223 p.

14. Wang J., Nagarajan J.B., Zheng H., et. al. (2003) Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, vol. 299, 1719 p.

15. Zvezdin K., Piatakov A. (2004) *Fazovye perekhody i gigantskiy magnitoelektricheskiy effekt v mul'tiferroikakh* [Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Achievements of Physics], vol. 174, 465 p.

16. Preller W., Singh M.P., Murugavel P. (2005) The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 17. pp. 803–832.

17. Li Q.C., Liu J.-M. (2007) Three-sublattice mean-field approach for magnetoelectric coupling in multiferroics. *Physical Review B.* 75. 064415.

18. Zaleski A., Zvezdin A., Frolov A., Bush A. (2000) *Prostranstvenno-modulirovannaya struktura v BiFeO₃ po rezul'tatam issledovaniya spektrov YaMR na yadrakh ⁵⁷Fe* [Spatially modulated structure in BiFeO₃ on the results of the study of NMR spectra of ⁵⁷Fe nuclei]. *Pis'ma v ZhETF* [JETP Letters], vol. 71, no. 11, 682 p.

19. Zaleski A., Frolov A., Khimich T., Bush A. (2003) *Kontsentratsionnyy perekhod spin-modulirovannoy struktury v odnorodnoe antiferromagnitnoe sostoyanie v sisteme $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ po dannym YaMR na yadrakh ^{57}Fe* [Concentration transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in the system $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ according to NMR ^{57}Fe]. *FTT*, vol. 45, no. 1, 134 p.
20. Komandin G., Torgashev V., Volkov A., Porodinkov O., Spektor I., Bush A. (2010) *Opticheskie svoystva keramiki BiFeO_3 v diapazone chastot 0,3–30 THz* [The optical properties of BiFeO_3 ceramics in the frequency range 0,3–30 THz]. *FTT*, vol. 52, no. 4, pp. 684–692.
21. Komandin G., Torgashev V., Volkov A., Porodinkov O., Pronin A., Iskhakova L., Bush A. (2010) *Opticheskie svoystva keramiki BiFeO_3 v diapazone chastot 0,3–30 THz* [The optical properties of BiFeO_3 ceramics in the frequency range 0,3–30 THz]. *FTT*, vol. 54, no. 6, pp. 1120–1127.
22. Speranskaya E., Skorikov V., Rud E., Terekhov V. (1965) *Fazovaya diagramma sistemy okis' vismuta – okis' zheleza* [Phase diagram of bismuth oxide – iron oxide]. *Izv. AN SSSR [Izl. USSR Academy of Sciences]*. Ser. Chem., no. 5, pp. 905–906.
23. Maitre A., Francois M., Gachon J.C. (2004) Experimental Study of the Bi_2O_3 - Fe_2O_3 Pseudo-Binary System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25. no. 1.
24. Selbach Sverre M., Einarsrud M.-A., G. Tor. (2009) On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 . *Chem. Mater*, vol. 21, pp. 169–173.
25. Carvalho T.T., Tavares P.B. (2008) Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 . *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3984–3986.
26. Phapale S., Mishra R., Das D. (2008) Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary Bi_2O_3 - Fe_2O_3 system. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, pp. 137–141.
27. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., Scott J.F. (2008) β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B.*, vol. 77, no. 1, p. 014110-1-11.
28. Kartavtseva M., Gorbenko O., Kaul A., Savinov S. (2008) *Issledovanie tonkikh plenok mul'tiferroika BiFeO_3 , poluchennykh metodom khimicheskogo osazhdeniya iz parov metalloorganicheskikh soedineniy* [The study of thin films of multiferroic BiFeO_3 , obtained by chemical vapor deposition of organometallic compounds]. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research], no. 1, pp. 3–14.
29. Fedoulov S., Venevtsev Y., Zhdanov G., Smazhevskaya E. (1961) *Vysokotemperaturnye rentgenovskie i termograficheskoe issledovaniya ferrita vismuta* [High-temperature X-ray and thermographic study of bismuth ferrite]. *Kristallografiya* [Crystallography], vol. 6, no. 8, pp. 795–796.
30. Mukherjee J.L., Wang F.Y. (1971) Kinetics of Solid-State Reaction of Bi_2O_3 and Fe_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 31–34.
31. Achenbach G.D., James W.J., Gerson R. (1967) Preparation of Single-Phase polycrystalline BiFeO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, 437 p.
32. Valant M., Axelsson A.-K., Alford N. (2007) Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO_3 . *Cham. Mater.*, vol. 19, pp. 5431–5436.
33. Miller A., Gusev A., Verbenko I., Shilkina L., Reznitchenko L. (2012) *Svoystva mekhanoaktivirovannogo ferrita vismuta* [Properties of mechanically activated bismuth ferrite]. *Izv. RAN. Ser. Fiz.* [Math. RAS. Ser. P.], vol. 76, no. 7, 888 p.
34. Mazumder R. Chakravarty D. Bhattacharya D., Sen A. Spark plasma sintering of BiFeO_3 . *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 555–559.
35. De-Chang Jia, Jia-Huan Xu, Hua Ke, Wen Wang, Yu Zhou. (2009) Structure and multiferroic properties of BiFeO_3 powders. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, 3099 p.
36. Andryushin K., Pavelko A., Verbenko I., Razumovsky O., Shilkina L., Aleshin V., Reznitchenko L. (2010) *Termicheskaya ustoychivost' i elektroprovodnost' mul'tiferroikov BiFeO_3 /RZE* [Thermal stability and electrical conductivity of multiferroic BiFeO_3 /RZE]. *Izv. RAN. Ser. Fiz.* [Math. RAS. Ser. P.], vol. 75, no. 8, 1137 p.
37. Miller A., Gusev A., Verbenko I., Shilkina L., Andryushin K., Reznitchenko L. (2012) *Vliyaniye mekhanoaktivatsii na dielektricheskie spektry segnetomagnetika BiFeO_3* [Effect of mechanical activation on the dielectric

spectra of ferroelectromagnet BiFeO_3]. *Ekologiya promyshlennogo proiz vodstva* [Ecology of industrial production], no. 2, 65 p.

38. Miller A., Shilkina L., Verbenko I., Pavelko A., Reznitchenko L. (2012) *Dielektricheskaya nestabil'nost' ferrita vismuta: prichiny i puti ustraneniya* [Dielectric instability of bismuth ferrite: Causes and Remedies]. *Sbornik materialov pervogo Mezhdunarodnogo Mezhdistsiplinarnogo simpoziuma «Bessvintsovaya segnetop'ezokeramika i rodstvennye materialy: poluchenie, svoystva, primeneniya (retrospektiva—sovremennost'—prognozy)» («LFFC-2012»)* [Collected materials of the first international interdisciplinary symposium «Lead-free poled ferroelectric ceramics and related materials: preparation, properties, applications (Retrospective—Present—Weather)» («LFFC-2012 »)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 407–417.

39. Sadykov H., Verbenko I., Reznitchenko L., Abubakar A., Shilkina L., Razumovsky O., Dudkina S. (2013) *Issledovanie vozmozhnostey povysheniya termicheskoy ustoychivosti mul'tiferroika BiFeO_3 putem var'irovaniya kationnogo sostava* [Investigation of the possibilities to increase the thermal stability of multiferroic BiFeO_3 by varying cationic composition]. *Konstruksii iz kompozitsionnykh materialov* [Composite structures], no. 2, pp. 50–57.

40. Verbenko I., Razumovsky O., Shilkina L., Reznitchenko L., Amirov A., Batdalov A. (2009) *Poluchenie, struktura i magnitnye svoystva tverdykh rastvorov mul'tiferroikov $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$* [Preparation, structure and magnetic properties of solid solutions of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$]. *Sbornik materialov vtorogo Mezhdistsiplinarnogo Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Sredy so strukturnym i magnitnym uporyadocheniem» («Multiferroic-2009»)* [Collection of materials of the second International Interdisciplinary Symposium «Among the structural and magnetic ordering» («Multiferroic-2009»)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 27–36.

41. Verbenko I., Razumovsky O., Shilkina L., Reznitchenko L., Amirov A., Batdalov A. (2009) *Sintez, kristallicheskaya struktura i magnitnaya vospriimchivost' keramicheskikh tverdykh rastvorov sistemy $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$* [Synthesis, crystal structure and magnetic susceptibility of ceramic solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$]. *Sbornik materialov vtorogo Mezhdistsiplinarnogo Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Sredy so strukturnym i magnitnym uporyadocheniem» («Multiferroic-2009»)* [Collection of materials of the second International Interdisciplinary Symposium «Among the structural and magnetic ordering» («Multiferroic-2009»)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 37–40.

42. Verbenko I., Aleshin V., Kubrin S., Sarychev D., Reznitchenko L., Amirov A., Batdalov A. (2009) *Zerennoe stroenie, messbauerovskiy effekt, dielektricheskie i magnitodielektricheskie svoystva keramik sistemy $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$* [Grain structure, Mossbauer effect and dielectric properties of ceramics magnet dielectric system $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$]. *Sbornik materialov vtorogo Mezhdistsiplinarnogo Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Sredy so strukturnym i magnitnym uporyadocheniem» («Multiferroic-2009»)* [Collection of materials of the second International Interdisciplinary Symposium «Among the structural and magnetic ordering» («Multiferroic-2009»)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 172–178.

43. Verbenko I., Aleshin V., Kubrin S., Sarychev D., Reznitchenko L., Amirov A., Batdalo A. (2009) *Mikrostruktura, messbauerovskiy effekt, dielektricheskie i magnitoelektricheskie svoystva keramik sistemy $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$* [Microstructure, Mossbauer effect, dielectric and magnet-electric properties of ceramics system $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$]. *Sbornik materialov vtorogo Mezhdistsiplinarnogo Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Sredy so strukturnym i magnitnym uporyadocheniem» («Multiferroic-2009»)* [Collection of materials of the second International Interdisciplinary Symposium «Among the structural and magnetic ordering» («Multiferroic-2009»)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 41–47.

44. Verbenko I., Gufan M., Kubrin S., Amirov A., Pavelko A., Aleshin V., Shilkina L., Razumovskaja O., Reznitchenko L., Osipenko I., Sarychev D., Batdalov A. (2010) *Struktura, zerennoe stroenie i fizicheskie svoystva tverdykh rastvorov $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($A = \text{La}, \text{Nd}$)* [Structure, grain structure and physical properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($A = \text{La}, \text{Nd}$)]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya* [Izvestiya. Physical series], vol. 74, no. 8, pp. 1192–1194.

45. Uniyal P., Yadav K.L. (2008) Study of dielectric? Magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$. *Materials Letters*, pp. 2858–2861.

46. Nalwa K.S., Garg A., Upadhyaya A. (2008) Effect of samarium doping on the properties of solid-state synthesized multiferroic bismuth ferrite. *Materials Letters*, vol. 62, pp. 878–881.

47. Xu J.M., Wang G.M., Wang H.X., Ding D.F., He Yu. (2009) Synthesis and weak ferromagnetism of Dydoped BiFeO_3 powders. *Materials Letters*, vol. 63, pp. 855–857.

48. Murashov V.A., Rakov D.N., Economov N.A., Zvezdin A.K., Dubenko I.S. (1990) *Kvadratichnyy magnitoelektricheskiy effekt v monokristallakh (Bi,La)FeO₃* [Quadratic magneto-electric effect in monocrystals (Bi,La)FeO₃]. *FTT*, vol. 32, no. 7, pp. 2156–2159.
49. Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Selezneva E.K., Vieira J.M., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Kholkin A.L. (2008) Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped Bi_{1-x}A_xFeO₃ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics. *Materials Letters*, vol. 62, pp. 1927–1929.
50. Jun Y.-K., Hong S.-H. (2007) Dielectric and magnetic properties in Co- and Nb-substituted BiFeO₃ ceramics. *Solid State Communication*, vol. 144, pp. 329–333.
51. Dhahri Ja., Boudard M., Zemni S., Roussel H., Oumezzine M. (2008) Structure and magnetic properties of potassium doped bismuth ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 802–811.
52. Razumovskaya O., Kuleshov T., Rudkovskaja L. (1983) *Reaktsii obrazovaniya BiFeO₃, K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ i Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃* [Forming of reactions of BiFeO₃, K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ and Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃]. *Neorganicheskie materialy [Inorganic Materials]*, vol. 19, no. 1, pp. 113–115.
53. Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F., Chen X.Y., Liu J.-M. (2004) Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 10, pp. 1731–1733.
54. Mishra R.K., Pradhan Dillip K., Choudhary R.N.P., Banerjee A. (2008) Dipolar and magnetic ordering in Nd-modified BiFeO₃ nanoceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 2602–2607.
55. Mazumder R., Sujatha Devi P., Bhattacharya Dipten, Choudhury P., Sen A., Raja M. (2007) Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 062510-1-3.
56. Farhadi S., Zaidi M. (2009) Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: a novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, vol. 299, pp. 18–25.
57. Xu J.H., Ke H., Jia D.-Ch., Weng W., Zhou Y. (2009) Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method. *J. Alloys and Compounds*, vol. 472, pp. 473–477.
58. He X., Gao L. Synthesis of pure phase BiFeO₃ powders in molten metal nitrates. *Ceramics International*, vol. 35, pp. 975–978 (2009).
59. Mazumder R., Chakravarty D., Bhattacharya D., Sen A. (2008) Spark plasma sintering of BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, vol. 44, pp. 555–559.
60. Razumovskaja O., Verbenko I., Andryushin K., Pavelko A., Reznitchenko L. (2009) *Optimizatsiya protsessov sinteza i spekaniya ferrita vismuta i ego tverdykh rastvorov s ferritami redkozemel'nykh elementov* [Optimization of processes of synthesis and sintering of bismuth ferrite and ferrite solid solutions with rare earth elements]. *Sbornik materialov VII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya» (INTERMATIC-2009)* [Collected materials of the VII International Scientific and Technological Conference «Fundamental problems of radio-electronic instrument making» (INTERMATIC-2009)]. *MIREA: TsNII «Elektronika»* [MIREA: CRI «Electronics»]. Moscow, pp. 155–160.
61. Miller A., Shilkina L., Verbenko I., Pavelko A., Reznitchenko L. (2012) *Dielektricheskaya nestabil'nost' ferrita vismuta: prichiny i puti ustraneniya* [Dielectric instability of bismuth ferrite: Causes and Remedies]. *Sbornik materialov pervogo Mezhdunarodnogo Mezhdistsiplinarnogo simpoziuma «Bessvintsovaya segnetop'ezokeramika i rodstvennye materialy: poluchenie, svoystva, primeneniya (retrospektiva–sovremennost'–prognozy)» («LFFC-2012»)* [Collected materials of the first international interdisciplinary symposium «Lead-free poled ferroelectric ceramics and related materials: preparation, properties, applications (retrospective-modernity-forecasts)» («LFFC-2012»)]. Rostov-on-Don, B.Sochi, pp. 407–417.
62. Avvakumov E.G., Potkin A.M., Bertzyak V. Patent RF. No. 1584203A1, B O2 C17/08. Planetary mill. M. Publ. 18.06.87.