ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА СИСТЕМЫ Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃

Н. А. Ломанова¹, В. В. Гусаров^{1,2}

 ¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
 ²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия natus@hotbox.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.66.Fn

Проведен анализ влияния толщины перовскитоподобных блоков фаз Ауривиллиуса $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ на их электрофизические свойства. Показано изменение характера проводимости фаз Ауривиллиуса при достижении определенных значений толщины перовскитоподобного блока, при которых происходит резкое уменьшение их устойчивости.

Ключевые слова: оксиды, фазы Ауривиллиуса, наноразмерные перовскитоподобные слои, электрические свойства, импедансная спектроскопия.

1. Введение

Большой интерес исследователей к перовскитоподобным соединениям системы Ві₄Ті₃О₁₂-ВіFeO₃ с общей формулой Ві_{m+1}Fe_{m-3}Ті₃О_{3m+3}, обладающих слоистой структурой типа фаз Ауривиллиуса, связан с наличием у них перспективных для практического применения сегнетоэлектрических, полупроводниковых, магнитных, каталитических свойств [1-7]. Строение таких соединений может рассматриваться как композиция сросфлюоритоподобных слоев $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}_{\infty}$ и перовскитоподобных шихся блоков $\{(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}\}_{\infty}$, где величина m – число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке, может принимать целые или дробные значения (рис. 1). Дробные значения m соответствуют структурам, в которых чередуются перовскитоподобные блоки толщиной $h_i(m_i)$ с различным числом m_i октаэдрических слоев в блоке ($i = 1 \dots k$, где k – число перовскитоподобных блоков в структуре различной толщины). Таким образом, в элементарной ячейке соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ чередуются флюоритоподобные слои $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}_{\infty}$, имеющие толщину $f \approx 4,08$ Å [8] и ширину $a_f = 3,80$ Å [9], и перовскитоподобные блоки { $(Bi_{m-1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+1})^{2-}$ } $_{\infty}$ со средней толщиной $h = \sum_{i=1}^{k} v_i \cdot h_i / \sum_{i=1}^{k} v_i (v_i -$ число перовскитоподобных блоков, состоящих из m_i октаэдрических слоев), и средним значением числа октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке $m = \sum_{i=1}^{k} v_i \cdot m_i \Big/ \sum_{i=1}^{k} v_i$ (рис. 1), а также со средним значением ширины a_p , которое может быть оценено на основании эмпирического соотношения идеализированного перовскитоподобного блока $\{(A_2B_3O_{12})^{2-}\}$ [9]

$$a_p = 1,33r_B + 0,60r_A + 2,36\text{\AA},\tag{1}$$



РИС. 1. Схема расположения слоев в структуре соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ (m = 3, 67)

где r_B — ионный радиус октаэдрически координированного катиона В, r_A — ионный радиус 8-координированного катиона А, значения ионных радиусов здесь и далее принимаются по системе ионных радиусов Шэннона и Прюита [10].

Близость значений параметров a_p и a_f свидетельствует, как было показано в работах [11–13], о возможности существования и устойчивости соединений со структурой фаз Ауривиллиуса соответствующего состава.

Значения r_b определяется в соответствии с правилом Вегарда согласно выражению

$$r_B = r \left(\operatorname{Fe}^{3+}(VI) \right) \cdot \frac{m-3}{m} + r \left(\operatorname{Ti}^{4+}(VI) \right) \cdot \frac{3}{m},$$
(2)

где $r(\text{Fe}^{3+}(VI))$ — ионный радиус Fe³⁺ в октаэдрическом координационном окружении в низкоспиновом, в соответствии с данными [13], состоянии; $r(\text{Ti}^{4+}(VI))$ — ионный радиус Ti⁴⁺ в октаэдрическом координационном окружении.

Следует отметить, что расчеты, проведенные на основании выражения (1), для перовскитоподобного блока $\{(Bi_{m-1}Fe_{m-3}Ti_{3}O_{3m+1})^{2-}\}_{\infty}$, при значениях r_b , определяемых по выражению (2) показывают, что с увеличением числа слоев *m* разница между значениями a_P и a_f уменьшается (рис. 2). В соответствии с данными работы [9] это должно свидетельствовать об увеличении устойчивости фаз Ауривиллиуса Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} с ростом т. Вместе с тем, как было показано в работах [3, 4, 8, 14–17], с увеличением значения *m* устойчивость соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ понижается и при m > 9 эти соединения не существуют. Таким образом, различие в значениях ширины перовскитоподобного и флюоритоподобного блоков $(a_p \, u \, a_f)$, рассчитанные по выражениям (1) и (2), в общем случае не может служить критерием устойчивости фаз Ауривиллиуса. Другие чисто геометрические критерии, такие как фактор толерантности перовскитоподобного блока [4, 16], или как разница в площадях поверхностей элементарной ячейки фазы Ауривиллиуса, перпендикулярной оси с, и соответствующей грани перовскитоподобного BiFeO₃ [8, 18], как показывают результаты экспериментальных исследований [15–17], также не позволяют дать адекватной оценки максимального числа перовскитоподобных слоев в структуре соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$.

Вместе с тем, в работах [16, 17] на основании данных мёссбауэровских исследований фаз Ауривиллиуса был сделан вывод о влиянии распределения разнозаряженных ионов по объему перовскитоподобных блоков на устойчивость фаз Ауривиллиуса. Полученные



РИС. 2. Зависимость ширины перовскитоподобного блока a_P от числа перовскитоподобных слоев m

в этих работах результаты позволяют предположить, что фактором, определяющим устойчивость соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$, является взаимодействие электрически заряженных флюоритоподобных $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}_{\infty}$ и перовскитоподобных $\{(Bi_{m-1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+1})^{2-}\}_{\infty}$ слоев. В этом случае изменение распределения заряда внутри перовскитоподобного блока с ростом *m*, особенно при наноразмерной толщине *h* блока, должно решающим образом сказаться на устойчивости фаз Ауривиллиуса.

Таким образом, в связи с тем, что изменение распределения заряда по структуре соединений должно выражаться в изменении их электрофизических свойств, то представляет интерес проведение систематического исследования материалов на основе соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ методом импедансной спектроскопии и поиск корреляций между изменениями в структуре, устойчивостью и электрофизическими характеристиками фаз Ауривиллиуса в зависимости от толщины перовскитоподобного блока.

2. Экспериментальная часть

Образцы соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ синтезировались методом твердофазных химических реакций из оксида висмута квалификации «ч», оксида железа (III) квалификации «чда» и оксида титана (IV) квалификации «ОСЧ».

Измельчение и смешение исходной смеси проводилось в халцедоновой вибромельнице в течении 2 ч. После этого образцы отпрессовывали в таблетки и обжигали на воздухе в печи Nabertherm (Германия). Условия синтеза соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ приведены в работах [8, 18].

Фазовое состояние образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 (СиКα-излучение). Кроме этого, фазовое состояние образцов и элементный состав фаз определяли по данным сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа (микроскоп CamScan MV2300 с микрозондовой приставкой Oxford Link).

Для импедансного измерения использовались керамические образцы, представляющие собой таблетку диаметром 7 мм и толщиной 2–3 мм с нанесенными на торцевую

часть платиновыми электродами. Образец помещался в двухконтактную ячейку, нагреваемую с пошаговым увеличением температуры в диапазоне 23–600 °С. Нагрев осуществлялся с помощью трубчатой печи марки «Снол» (Латвия). Измерения проводились при помощи комплексного измерителя иммитанса (RCL-метр Fluke PM6063). Экспериментально измерялось полное комплексное сопротивление (импеданс) $\overline{Z} = Z' + iZ''$ (Z' — действительная, Z'' — мнимая составляющие вектора импеданса), позволяющее определить электропроводящие свойства непосредственно в объеме зерна, в диапазоне частот 10 кГц–1 Мгц.

3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа показали, что образцы соединений Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} являются однофазными и соответствуют заданной стехиометрии.

Температурные зависимости удельной электропроводности $\sigma_{ac}(1/T)$ некоторых соединений $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ на частоте переменного тока 500 кГц показаны на рис. 3. Зависимость $\sigma_{ac}(1/T)$ скачкообразно изменяется при температурах около 400 °C и в каждом из указанных температурных интервалов хорошо описывается законом Аррениуса, что свидетельствует о различии механизмов электропроводности образцов соединений $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ в области низких и высоких температур. Подобный характер температурной зависимости электропроводности характерен для многих перовскитов (см, например, [19]). Величина удельной электропроводности постепенно увеличивается по мере увеличения содержания BiFeO₃ в структуре соединений Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} и составляет порядка 0,05–0,10 См/м при температуре 600°C и частоте 500 кГц.

По наклону прямых участков на зависимости $\sigma_{ac}(1/T)$ в диапазоне температур 400– 620°С, соответствующей диапазону собственной проводимости, была определена энергия



РИС. 3. Температурная зависимость электропроводности соединений Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3}

Соединение	m	$E_q,$	<i>Е</i> _q , эВ	$E_{ac}, \Im \mathbf{B}^*$)				Е, эВ
		эВ**)	лит.					лит. данные
			данные					
				1000	500	100	10	
				кГц	кГц	кГц	кГц	
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	3	1,87	-	0,85	0,90	0,90	0,92	0,61–1,02 [24]
Bi ₉ Ti ₆ FeO ₂₇	3,5	1,15	-	0,70	0,72	0,75	0,8	-
Bi ₅ FeTi ₃ O ₁ 5	4	0,89	-	0,43	0,44	0,45	0,46	_
Bi ₁₁ Fe ₃ Ti ₆ O ₃₃	4,5	0,77	-	0,38	0,40	0,40	0,42	_
Bi ₆ Fe ₂ Ti ₃ O ₁₈	5	0,63	0,94 [20]	0,35	0,36	0,38	0,40	0,61 [20]
Bi ₁₃ Fe ₅ Ti ₆ O ₃₉	5,5	0,74	-	0,32	0,33	0,35	0,40	-
Bi ₇ Fe ₃ Ti ₃ O ₂₁	6	0,87	-	0,50	0,52	0,53	0,65	-
Bi ₁₅ Fe ₇ Ti ₆ O ₄₅	6,5	0,65	-	0,41	0,41	0,44	0,50	-
Bi ₈ Fe ₄ Ti ₃ O ₂₄	7	0,82	-	0,36	0,43	0,44	0,45	0,94 [6]
Bi ₉ Fe ₅ Ti ₃ O ₂₇	8	0,63	-	0,45	0,46	0,5	0,54	_
Bi ₁₀ Fe ₆ Ti ₃ O ₃₀	9	0,79	-	0,34	0,38	0,55	0,58	-
BiFeO ₃ ***)	?	_	0,84 [23]	_	_	_	_	0,89 [23]

ТАБЛИЦА 1. Энергия активации проводимости

Примечание: *) E_{ac} — общая энергия активации переноса носителей зарядов, определенная по наклону $\lg \sigma_{ac}(1/T)$ (см. рис. 4); **) E_g — энергия активации переноса носителей зарядов в объеме зерна, определенная по наклону $\tau_b(1/T)$ (τ_b определена по максимуму кривых Z''(f), рис. 2); ***) E и E_q для тонких пленок BiFeO₃.

активации общей проводимости E_{ac} носителей заряда на переменном токе (см. табл. 1). Энергия активации E_{ac} в области собственной проводимости слабо зависит от числа перовскитоподобных слоев в структуре и слабо зависит от частоты (см. табл. 1).

На характер кривых $\sigma_{ac}(1/T)$ и общую электропроводность оказывают влияние микроструктурные характеристики полученных материалов (пористость, размер кристаллитов, структура межзеренной (2-мерной неавтономной) фазы и т.д.), полученные в процессе различных режимов термообработки при синтезе. Поэтому более информативными характеристиками электропроводящих свойств фаз Ауривиллиуса являются данные, отвечающие свойствам кристаллитов.

На рис. 4 показан типичный годограф импеданса фаз Ауривиллиуса, характеризующий частотный отклик системы при различных температурах, на примере соединения $Bi_7Fe_3Ti_3O_{21}$ (m = 6) при температурах 350 и 375°С. Форма траектории вектора \overline{Z} на комплексной плоскости (Z'', Z') может быть представлена в виде двух полуокружностей в областях высоких и низких частот с центрами на оси абсцисс, позволяющих разделить частотный отклик в объеме зерна (область высоких частот) и на границах зерен (область низких частот) [21], каждая из которых описывается эквивалентной параллельной RC-схемой замещения (см. рис. 4).

Комплексный спектр импеданса поликристаллического материала, частотный отклик которого характеризует процессы релаксации внутри и на границе зерен с различными временами релаксации τ , может быть описан как сумма выражений Коула–Коула [22]:



Рис. 4. Годограф импеданса соединения Bi7Fe3Ti3O21 (m=6) при температурах 350 (а) и 375 °C (б)

$$\overline{Z}(\omega) = \frac{R_b}{1 + (i\omega R_b C_b)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (i\omega R_{qb} C_{qb})^2},$$

где $R_b \cdot C_b = \tau_b$, $R_{gb} \cdot C_{gb} = \tau_{gb}$ — время релаксации носителей заряда в объеме и на границах зерен. Частота релаксации (ω_{max}), определяемая по максимуму на зависимостях $\overline{Z}(\omega)$, увеличивается с повышением температуры. Для соединения $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ значения $R_{b,gb}$, $C_{b,gb}$ приведены непосредственно на эквивалентной схеме.

На рис. 5 приведены частотные зависимости действительной части импеданса Z'(f) некоторых соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ при различных температурах, характеризующие единичный процесс релаксации в системе, при котором величина σ_{ac} увеличивается с повышением температуры и частоты переменного тока.



РИС. 5. Зависимость действительной части импеданса Z' соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ от частоты переменного тока f: a $-Bi_{11}Fe_3Ti_6O_{33}$ (m = 4, 5); б $-Bi_{15}Fe_7Ti_6O_{45}$ (m = 6, 5); в $-Bi_{10}Fe_6Ti_3O_{30}$ (m = 9).

При определенной частоте, на которой происходит высвобождение объемного заряда, кривые Z'(f) сливаются независимо от температуры. Эта частота понижается с увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре m, т.е. с увеличением содержания BiFeO₃ в системе. Для фаз Ауривиллиуса с m < 5 эта частота находится за пределами измерений (> 1000 кГц). Для соединений с 5 < m < 7 эта частота имеет порядок 1000 кГц, для соединений с 8 < m < 9 – около 100 кГц. Таким образом, электропроводящие свойства образцов соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ зависят от толщины перовскитоподобного слоя h(m) и коррелируют с данными по термической устойчивости данных соединений.

На рис. 6 приведена частотная зависимость мнимой части импеданса Z''(f) некоторых соединений $\operatorname{Bi}_{m+1}\operatorname{Fe}_{m-3}\operatorname{Ti}_3\operatorname{O}_{3m+3}$ при различных температурах, характеризующая процесс релаксации в объеме кристаллита. Для фаз Ауривиллиуса с m < 4 максимум кривой Z''(f) в данном частотном диапазоне находится при температурах выше 575 °C, а при более низких температурах — за пределами измерений. Для соединений с $5 \leq m \leq 7$ максимум кривой Z''(f) находится при температурах выше 300 °C, для $8 \leq m \leq 9$ — при температурах выше 370 °C. При увеличении температуры максимумы кривых Z''(f) смещаются в высокочастотную область, что указывает на зависимость объемных зарядов от температуры и частоты. При этом, время релаксации диэлектрической поляризации в объеме кристаллита

$$\tau_b = 1/\left(2\pi f_r\right)$$

где f_r — частота релаксации, определяемая по максимуму кривых Z''(f), уменьшается при повышении температуры, что указывает на увеличение потерь в образце.

Зависимость энергии активации собственной (объемной) проводимости E_g , определенной исходя из соотношения Аррениуса

$$\tau_b = \tau_0 \exp\left(E_q/(kT)\right),\,$$

где τ_b — время релаксации в объеме зерна, определенная по максимуму кривых Z''(f), от числа перовскитоподобных слоев m приведена на рис. 7. Величина E_g соответствует энергии активации полярона, что коррелирует с данными работы [20], табл. 1. Анализ величин энергии активации полной электропроводности и электропроводности в объеме зерна показывает, что так как значение E_g , характеризующие диэлектрическое поведение объемного заряда, существенно больше величины E_{ac} , полная электропроводность σ_{ac} соединений $\text{Вi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ определяется электропроводностью границ зерен. При повышении температуры увеличивается количество заряженных частиц на границах зерен, которые обусловлены наличием кислородных вакансий, появившихся при термообработке в процессе синтеза материала.

Анализируя зависимость $E_g(m)$, следует отметить, что при m < 5 значения $E_g(m)$ постепенно понижаются и при m > 5 практически не зависят от числа перовскитоподобных слоев в структуре. На основании этого можно предположить, что при значениях m > 5 (h > 2 нм) распределение электрического заряда во всех соединениях $\text{Вi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ будет иметь близкий характер. Косвенным подтверждением влияния на электрофизические свойства фаз Ауривиллиуса увеличения содержания BiFeO3 может служить возникновение присущего ему максимума на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости у всех соединений с m > 5 [23,24], а также тот факт, что величина E_g приблизительно соответствует энергии активации проводимости тонких пленок BiFeO₃, которая, по данным работы [25], составляет около 0,84 эВ (см. табл. 1).

В то же время изменения электропроводящих свойств в объеме образцов соединений Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3} коррелируют с данными мёссбауэровской спектроскопии [16,17],



РИС. 6. Зависимость мнимой части импеданса Z'' соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ от частоты переменного тока f: а – $Bi_9Ti_6FeO_{27}$ (m = 3, 5); б – $Bi_{11}Fe_3Ti_6O_{33}$ (m = 4, 5); в – $Bi_{10}Fe_6Ti_3O_{30}$ (m = 9).

свидетельствующими о резком изменении эффективного заряда ионов Fe³⁺ и симметрии их ближайшего окружения при $m \approx 5$, а также о перераспределением ионов Fe³⁺ в перовскитоподобном блоке, которое, по данным этих работ, при $m \approx 8$ становится близким к неупорядоченному, а его эффективный заряд по перовскитоподобному блоку выравнивается. В совокупности с данными по электропроводящим свойствам соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$, а также с данными о понижении термической устойчивости соединений при $m \approx 5$ и $m \approx 8$ [8], это может свидетельствовать о скачкообразном ослаблении связи между флюоритоподобным слоем и перовскитоподобным блоком в фазах Ауривиллиуса при значениях $m \approx 5$ и $m \approx 8$, при которых перовскитоподобный блок фактически начинает проявлять электрофизические свойства, близкие к свойствам BiFeO₃.



РИС. 7. Зависимость энергии активации проводимости в объеме зерна E_g от числа перовскитоподобных слоев m

4. Заключение

Проведенный анализ влияния толщины перовскитоподобных блоков фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ на их электрофизические свойства показал, что при значениях $m \approx 5$ ($h \approx 2$ нм) и $m \approx 8$ ($h \approx 3,5$ нм) происходят резкие изменения электрофизический свойств в объеме зерна. Эти изменения в электрофизических параметрах коррелируют по значениям m(h) с данными о перераспределении ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} в перовскитоподобном блоке и понижении термической устойчивости рассматриваемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-08-31453 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- [1] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) І // Физика твердого тела. 1959. Т. 1, № 1. С. 169–170.
- [2] Scott J. F. Nanoferroelectrics: statics and dynamics // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 361-386.
- [3] Rao C.N.R., Raveau B. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. York: Wiley-VCH, 1998. – P. 74–75.
- [4] Исупов В. А. Температуры Кюри слоистых сегнетоэлектриков типа А_{m-1}Bi₂M_mO_{3m+3} // Неорган. матер. – 1997. – Т. 33,№ 9. – С. 1106–1110.
- [5] Srinivas A., Kumar M., Suryanarayana S.V., Bhimasankaram T. Investigation of dielectric and magnetic nature of Bi₇Fe₃Ti₃O₂₁ // Mater. Res. Bull. – 1999. – V. 34, No. 6. – P. 989–996.
- [6] Srinivas A., Kima Dong-Wan, Honga Kug Sun, Suryanarayana S.V. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic – Bi₈Fe₄Ti₃O₂₄ // Mater. Res. Bull. – 2004. – V. 39. – P. 55–61.
- [7] Jang J.S., Yoon S.S., Borse P.H. et al. Syntesis and characterization of aurivillius phase Bi5Ti3FeO15 layered perovskite for visible light photocatalysis // J. Cer. Soc. of Japan. 2009. V. 117, No. 11. P. 1268–1272.
- [8] Ломанова Н.А., Морозов М.И., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе Bi₄Ti₃O₁₂ – BiFeO₃ // Неорган. матер. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 189–195.
- [9] Newnham R.E., Wolfe R.W., Dorrain J.F. Structural basis of ferroelectricity in the bismuth titanate family // Mater. Res. Bull. – 1971. V. 6. – P. 1029–1039.
- [10] Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta cristallogr. B. 1969. V. 25, No. 6. – P. 928–929.

- [11] Lundberg M., Hutchison L.J., Smith D. The structure of Bi₁₅Ti₉Fe₁₁O₅₇ and related compounds derived by high-resolution electron microscopy // J. Sol. St. Chem. - 1989. - V. 80. - P. 178-188.
- [12] Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P. Cation disorder in Bi₂Ln₂Ti₃O₁₂ Aurivillius phases (Ln=La, Pr, Nd and Sm) // Mater. Res. Bull. – 2003. – V. 38. – P. 837–846.
- [13] Hervoches C.H., Lightfoot P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ // Chem. Mater. – 1999. – V. 11. – P. 3359–3364.
- [14] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Фазовые состояния в разрезе BiFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ системы Bi₂O₃-TiO₂-Fe₂O₃ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 661-665
- [15] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. О предельной толщине перовскитоподобного блока в фазах Ауривиллиуса в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т. 2, № 3. — С. 93– 101.
- [16] Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases Bi_{n+1}Fe_n - 3Ti₃O_{3n+3} // J. Alloys and Compounds. - 2012. - V. 528. - P. 103-108.
- [17] Ломанова Н.А., Семенов В.Г., Панчук В.В., Гусаров В.В. Структурные особенности и устойчивость фаз Ауривиллиуса Bi_{n+1}Fe_{n-3}Ti₃O_{3n+3} // Докл. Академии Наук. 2012. Т. 447, № 6. С. 641–643.
- [18] Морозов М.И., Гусаров В.В. Синтез соединений типа A_{m-1}Bi₂M_mO_{3m+3} в системе Bi₄Ti₃O₁₂ BiFeO₃ // Неорган. матер. 2002. Т. 38, № 7. С. 867–874.
- [19] Олехнович Н.М., Мороз И.И., и др. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов (1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-xLaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 472–478.
- [20] Srinivas K., Sarah P., Suryanarayana S.V. Impedance spectroscopy study of polycrystalline Bi₆Fe₂Ti₃O₁₈ // Bull. Mater. Sci. – 2003. – V. 26, No. 2. – P. 247–253.
- [21] Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. New York, 1987.
- [22] Cole K. S., Cole R. H. Dispersion and absorption in dielectrics // J. Chem. Phys. 1941. V. 9, No. 4. -P. 341-351.
- [23] Амиров А.А., Батдалов А.Б., и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, № 6. С. 1123–1126.
- [24] Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Электрофизические свойства слоистых перовскитоподобных соединений в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂ // Неорган. матер. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 477–482.
- [25] Wu J., Wang J. Multiferroic behavior and electrical conduction of BiFeO₃ thin film deposited on quartz substrate // J. Alloys and Compounds. – 2010. – V. 507. – P. L4–L7.