

06

## Структурные и диэлектрические свойства $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$

© С.В. Зубков<sup>1</sup>, И.А. Паринов<sup>2</sup>, Ю.А. Куприна<sup>1</sup>, А.В. Назаренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт математики, механики и информатики им. И. Воровича, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2022 г.

В окончательной редакции 2 февраля 2022 г.

Принята к публикации 3 февраля 2022 г.

Методом высокотемпературной твердотельной реакции синтезирован слоистый перовскитоподобный оксид  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ . Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение однофазно и имеет структуру семейства фаз Ауривиллиуса (ФА) с параметрами близкими орторомбической элементарной ячейке, соответствующей пространственной группе  $A2_1am$ . Измерены зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и тангенса угла потерь  $\text{tg } \sigma$  на разных частотах. Для синтезированного соединения измерен пьезомодуль  $d_{33}$ . Получена микроструктура  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .

**Ключевые слова:** фазы Ауривиллиуса,  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ , энергия активации  $E_a$ , температура Кюри  $T_C$ , пьезомодуль  $d_{33}$ .

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52390.284

### 1. Введение

В 1949 г., изучая систему  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ , В. Ауривиллиус установил образование оксида  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  со структурой типа перовскита [1]. Затем, в течение двух лет, он получил еще несколько оксидов с аналогичной структурой [2,3]. Однако на первом этапе Ауривиллиус ограничился изучением только строения полученных соединений. Только десять лет спустя Смоленский, Исупов и Аграновская [4] открыли сегнетоэлектрические свойства  $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$ , который принадлежит к этому классу соединений. В дальнейшем было получено несколько десятков фаз Ауривиллиуса, и почти все они оказались сегнетоэлектриками [5–10]. Фазы Ауривиллиуса (ФА) образуют большое семейство висмутсодержащих слоистых соединений типа перовскита, химический состав которых описывается общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2B_m\text{O}_{3m+3}$ . Кристаллическая структура семейства ФА состоит из чередующихся слоев  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , разделенных  $m$  перовскитоподобными слоями  $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , где  $A$  — ионы с большими радиусами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  (лантаноиды)) имеют додекаэдрическую координацию, а  $B$  — позиции внутри кислородных октаэдров заняты сильно заряженными ( $\geq 3+$ ) катионами с малым радиусом ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и т.д.). Значение  $m$  определяется количеством слоев перовскита  $[A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , расположенных между флюоритоподобными слоями  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , и может принимать целое число или полуцелые значения в диапазоне 1–5 (рис. 1). Если  $m$  — полуцелое число, то в решетке есть альтернативные слои перовскита с  $m$ , отличаю-

щимся на 1. Например, при  $m = 1.5$  в решетке равно количество слоев с  $m = 1$  и  $m = 2$ . Например, значение  $m = 1$  соответствует соединению  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $m = 2$  соответствует  $\text{Bi}_2\text{PbNbO}_9$ ,  $m = 3$  соответствует  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $m = 4$  соответствует  $\text{Bi}_4\text{CaTi}_4\text{O}_{15}$ ,  $m = 5$  соответствует  $\text{Bi}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ . Позиции  $A$  и  $B$  могут быть заняты одним и тем же или несколькими разными атомами. Атомные замены в положениях  $A$  и  $B$  оказывают существенное влияние на электрофизические характеристики ФА. В частности, происходят большие изменения значений диэлектрической проницаемости, проводимости, кроме того, температура Кюри  $T_C$  также может изменяться в широких пределах. Таким образом, изучение катионзамещенных соединений ФА играет важную роль в создании материалов для различных технологических приложений. Структура соединений СФА  $\text{Bi}_2A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+3}$  выше точки Кюри  $T_C$  является тетрагональной и принадлежит пространственной группе  $I4/mmm$ . Тип пространственной группы ниже точки Кюри  $T_C$  зависит от значения числа  $m$ . Для нечетного  $m$  пространственной группы сегнетоэлектрической фазы является  $B2cb$  или  $Pca2_1$ , для четного  $m$  это  $A2_1am$ , а для полуцелого  $m$  это  $Cmm2$  или  $I2cm$ .

Научный интерес к синтезу и изучению новых соединений ФА стимулируется многочисленными примерами их использования в различных электронных устройствах, благодаря своим уникальным физическим свойствам (пьезоэлектрическим, сегнетоэлектрическим и др.). Они демонстрируют низкие температурные коэффициенты диэлектрических и пьезоэлектрических потерь, а также низкие температуры старения в дополнение к высоким температурам Кюри ( $T_C \leq 965^\circ\text{C}$ ) [11,12].

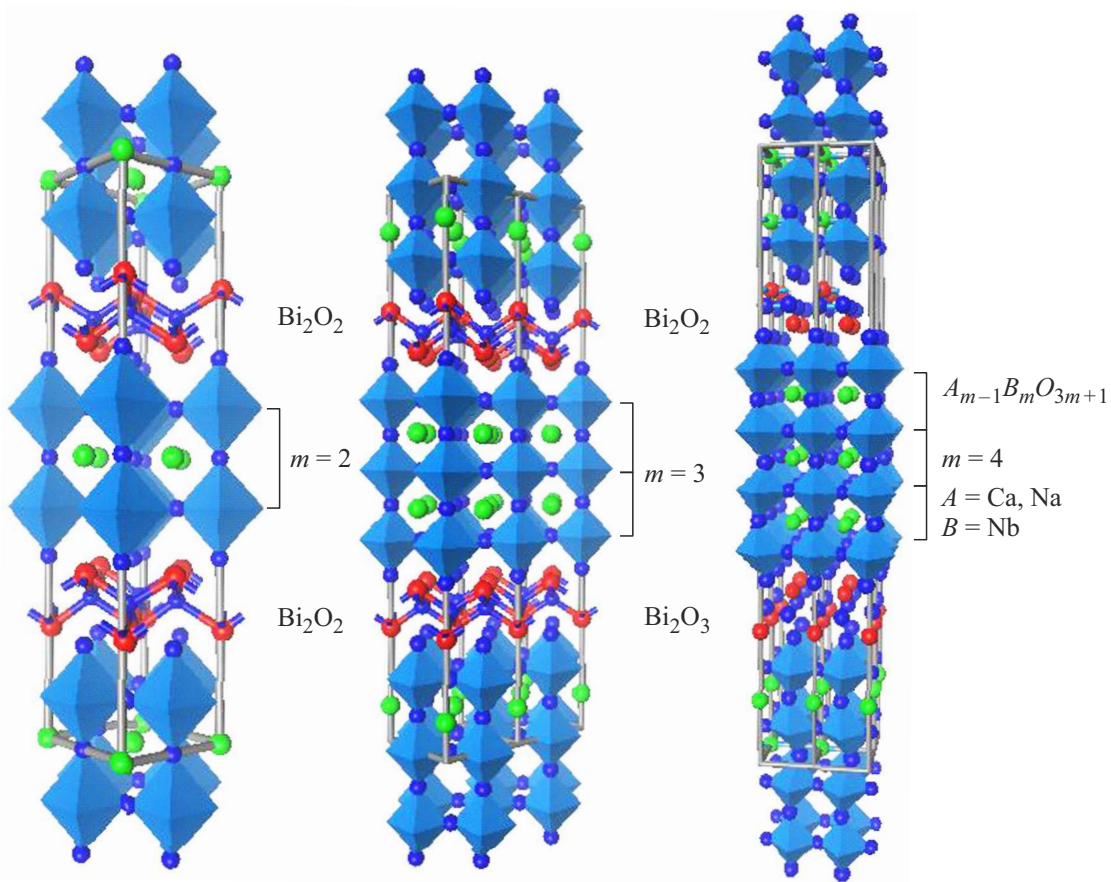


Рис. 1. Структуры ФА с  $m = 2, 3, 4$ .

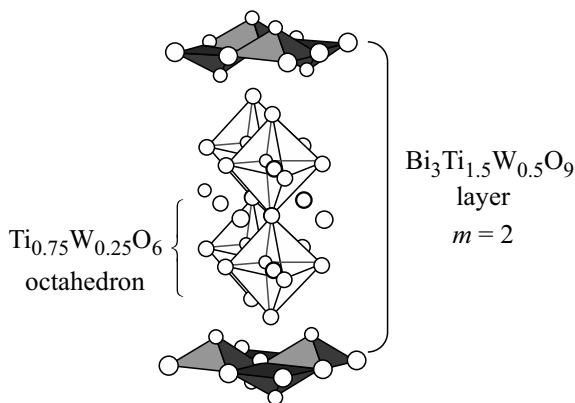


Рис. 2. Структуры  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  с  $m = 2$ .

Впервые в 1976 г. Kikuchi синтезировал  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  [13], а в 2005 г. Nyatt опубликовал свое исследование кристаллической структуры  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  [14]. Целью настоящей работы было изучение микро- и кристаллической структуры, пьезо- и диэлектрических характеристик соединения  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (см. рис. 2) и измерение температуры фазового перехода.

## 2. Эксперимент

Поликристаллический образец ФА был синтезирован твердофазной реакцией соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , все исходные соединения были марки ЧДА. После взвешивания по стехиометрическому составу и тщательного измельчения исходных оксидов с добавлением этилового спирта прессованные образцы прокаливали при температуре  $770^\circ\text{C}$  в течение 4h. Обжиг образцов проводился в лабораторной муфельной печи на воздухе. Затем образец дробили, многократно измельчали и прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной  $1.0 \times 1.5 \text{ mm}$  с последующим финальным синтезом ФА при температуре  $1100^\circ\text{C}$  (2 h). Рентгенограмма регистрировалась на дифрактометре Rigaku Ultima IV с Cu-рентгеновской трубкой. Излучение  $\text{CuK}\alpha_1, \alpha_2$  было выделено из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Рентгенограмму измеряли в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией (время регистрации интенсивности) 4с на точку. Анализ профиля рентгенограммы, определение положения линий, их индексация ( $hkl$ ) и уточнение параметров элементарной ячейки проводились с помощью программы PCW 2.4 [15]. Для измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на плоские поверхности

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки.  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $V$ ,  $a_t$  — параметр тетрагонального периода,  $c'$  — высота октаэдра по оси  $c$ ,  $\delta c'$  — отклонение от кубической формы,  $\delta b_0$  — ромбическое искажение.

Соединение	$a_0$ , Å	$b_0$ , Å	$c_0$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$c'$ , Å	$a_t$ , %	$\delta c'$ , %	$\delta b_0$ , %
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	5.3861	5.3742	24.8572	719.51	3.7586	3.8043	-1.2	-0.2

**Таблица 2.** Диэлектрические характеристики  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ : температура Кюри  $T_C$ , пьезомодуль  $d_{33}$ , толеранс фактор  $t$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , энергия активации  $E_n$ 

Соединение	$T_C$ , °C	$d_{33}$ , pC/N	$t$	$\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ (на 100 kHz)	$E_1/E_2/E_3$ , eV
$\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$	760	8	0.9778	1000	0.67/0.29/0.06

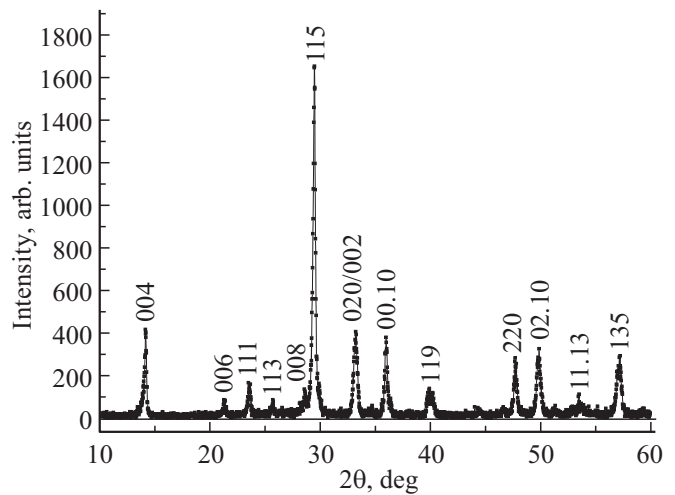
образцов ФА в виде дисков диаметром 10 и толщиной около 1.5 mm наносились электроды с использованием Ag-пасты, отожженной при температуре 700°C (для 1 h). Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик измерялись с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 MHz и в интервале температур от комнатной до 900°C. Образец подвергался поляризации в масляной бане при 125°C при напряжении 35 kV/cm в течение 30 min. Снимки сколов поверхности образца  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  получены в ЦКП ЮНЦ РАН на 3D-сканирующем лазерном микроскопе KeyenceVK-9700 (Япония), оснащенный коротковолновым лазером (408 nm). Фотографии получены в режиме отраженного света конфокальным методом, благодаря чему четкость достигалась одинаково во всей исследуемой области. Шаг сканирования по высоте (ось Z) составлял 0.08  $\mu\text{m}$  в режиме Real PeakDetection.

### 3. Результаты и обсуждение

Дифрактограмма исследуемого твердого раствора  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  соответствует однофазной ФА с  $m = 2$  и не содержит дополнительных изоструктурных рефлексов. Было обнаружено, что синтезированное соединение  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  семейства ФА кристаллизуются в орторомбическую систему с пространственной группой элементарной ячейки  $A2_1am$  (No 36). На рис. 3 представлена экспериментальная порошковая рентгенограмма исследуемого соединения  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .

По данным рентгеновской дифракции определены параметры и объем элементарной ячейки (табл. 1).

Также в табл. 1 приведены параметры орторомбической  $\delta b_0$  и тетрагональной  $\delta c'$  деформации; средний тетрагональный период  $a_t$ , толеранс фактор  $t$  и средняя толщина одного слоя перовскита  $c'$ ;  $c' = 3c_0/(8 + 6m)$  — толщина одиночного перовскитоподобного слоя,  $a_t = (a_0 - b_0)/2$  — среднее значение тетрагонального периода;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  — периоды решетки;  $\delta c' = (c' - a_t)/a_t$  — отклонение ячейки от кубической формы, то есть удлинение или сокращение от кубической формы;

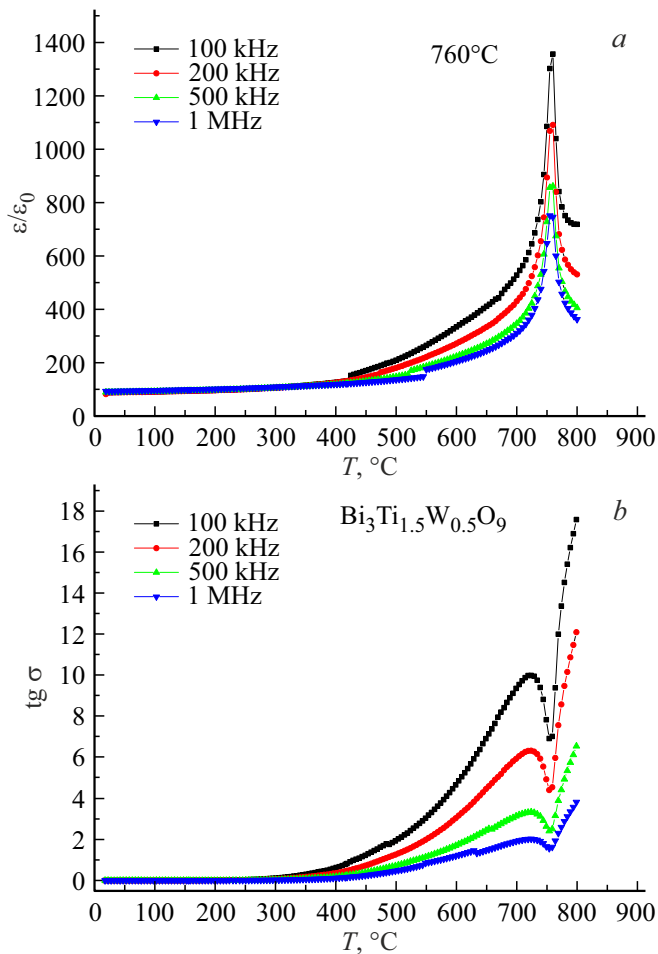
**Рис. 3.** Экспериментальная кривая рентгенограммы соединения  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .

$\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$  — ромбическая деформация [16–18]. Полученные параметры элементарной ячейки исследованных образцов ФА  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  близки к определенным ранее:  $a = 5.4018$  (2) Å,  $b = 5.3727$  (4) Å,  $c = 24.9388$  (1) Å [14]. Толеранс фактор  $t$  был введен Гольдшмидтом [19] как геометрический критерий, определяющий степень устойчивости и искажения кристаллической структуры:

$$t = (R_A + R_O)/[\sqrt{2}(R_B + R_O)], \quad (2)$$

где  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы катионов в узлах A и B соответственно;  $R_O$  — ионный радиус кислорода. В настоящей работе толеранс фактор  $t$  был рассчитан с учетом ионных радиусов по Шеннону [20] для соответствующих координационных чисел (CN) ( $\text{O}^{2-}$  (CN = 6)  $R_O = 1.40$  Å,  $\text{W}^{6+}$  (CN = 6)  $R_{\text{W}^{6+}} = 0.6$  Å,  $\text{Ti}^{4+}$  (CN = 6)  $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605$  Å).

Чтобы получить степень искажения идеальной структуры перовскита, мы определили толеранс фактор  $t$ , который представлен в табл. 2.



**Рис. 4.** Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  (a) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \sigma$  (b) для  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  на частотах от 100 kHz до 1 MHz.

В таблице Шеннона не предоставлен ионный радиус  $\text{Bi}^{3+}$  для координации с  $\text{CN} = 12$ . Поэтому его значение было определено из ионного радиуса с  $\text{CN} = 8$  ( $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$ ), умноженного на коэффициент аппроксимации 1.179 и для  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{CN} = 12$ ) мы получили  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$ . Помимо результатов структурных исследований были получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \sigma$  на различных частотах. На рис. 4 показаны температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для сегнетоэлектрического соединения  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  в интервале частот от 100 kHz до 1 MHz.

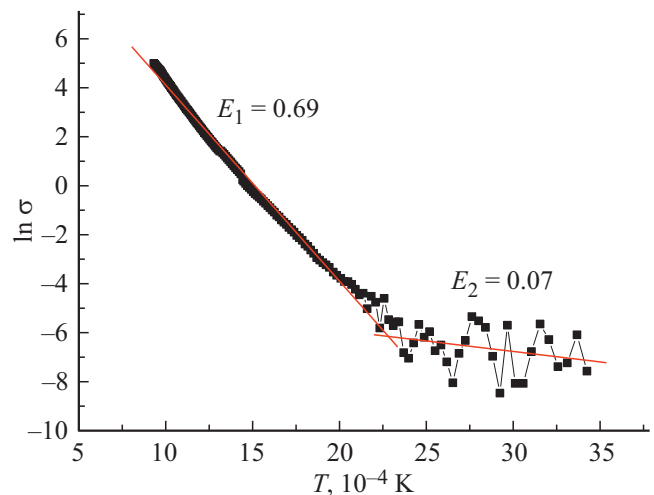
Максимум диэлектрической проницаемости, соответствующий фазовому переходу сегнетоэлектрика в параэлектрик ( $T_C$ ), отчетливо наблюдается при  $T_C = 760^\circ\text{C}$  (на частотах от 100 kHz до 1 MHz) в работе Shi Luo и др. [21] указана температура Кюри  $T_C = 730^\circ\text{C}$ . В нашем случае  $T_C = 723^\circ\text{C}$  соответствует максимуму значения тангенса угла диэлектрических потерь до фазового

перехода. Пиковое значение относительной диэлектрической проницаемости примерно  $\varepsilon/\varepsilon_0$  в 14 раз превышает значение относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  при комнатной температуре. Диэлектрические потери очень малы, особенно при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$ . С повышением температуры диэлектрические потери увеличиваются до температуры  $723^\circ\text{C}$  и имеют четко выраженный максимум на всех измеряемых частотах, а затем резко снижаются до  $754^\circ\text{C}$ . Минимум диэлектрических потерь, обычно, опережает пик диэлектрической проницаемости на  $5^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры диэлектрические потери резко возрастают.

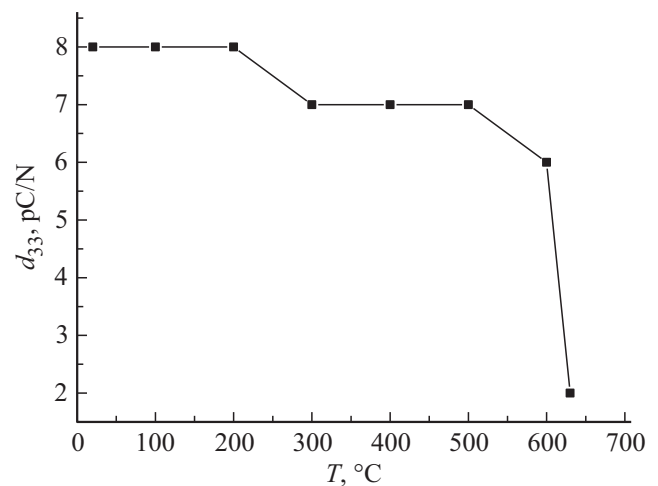
Энергия активации  $E_a$  определялась из уравнения Аррениуса

$$\sigma = (A/T) \exp[-E_a/(kT)], \quad (3)$$

где  $\sigma$  — электропроводность,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — постоянная,  $E_a$  — энергия активации. Типичная зависимость  $\ln \sigma$  ( $\sigma$ -проводимость) от  $1/T$  (на



**Рис. 5.** Зависимость  $\ln \sigma$  от  $1/T$  для образца  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость пьезоэлектрической постоянной ( $d_{33}$ )  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$

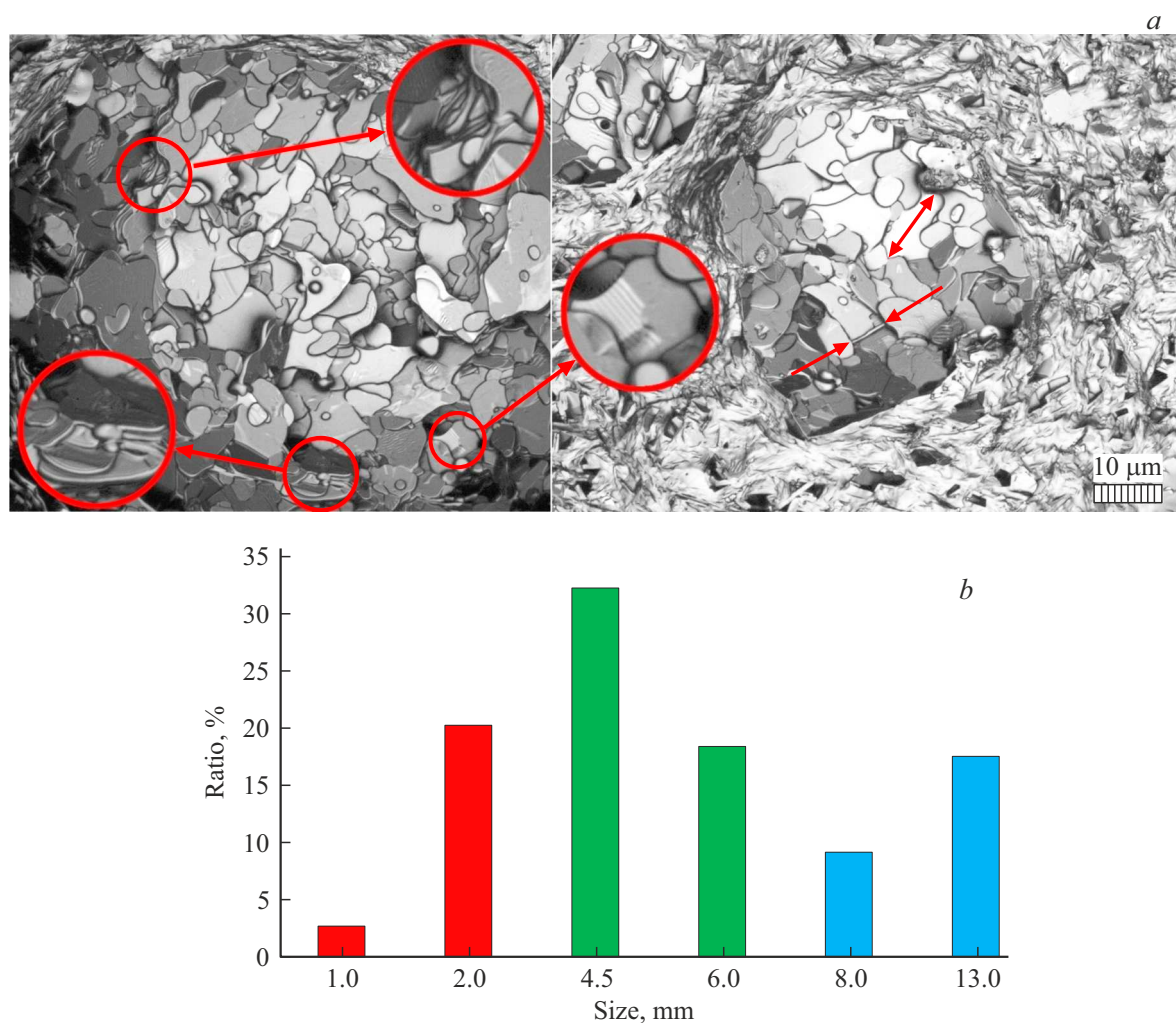


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности поперечного скола  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  (a) и распределение по размерам зерен (b).

частоте 100 kHz), которая использовалась для определения энергии активации  $E_a$ , показана на рис. 5 для ФА  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ . Соединение  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  имеет две области температур, в которых энергия активации  $E_a$  существенно различается по значению. В области низких температур электропроводность определяется, преимущественно, примесными дефектами с очень низкими энергиями активации порядка нескольких сотых электрон-вольта.

Для соединений  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  мы наблюдаем область с ярко выраженной примесной проводимостью в интервале температур от 20 до 450 °C. В области высоких температур преобладает собственная проводимость.

На рис. 6 показана зависимость пьезомодуля ( $d_{33}$ )  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  от температуры. Керамика  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  демонстрирует хорошую стабильность после термического воздействия до температуры 550 °C. В табл. 2 представлено значение пьезомодуля  $d_{33}$  для  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ .

На рис. 7, a показаны СЭМ-изображения керамики  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ , спеченной при 1100 °C. Можно видеть, что зерна имеют пластинчатую морфологию, что является типичной характеристикой поликристаллической

керамики семейства ФА. Такой анизотропный характер объясняется тем, что скорость роста зерен в плоскости  $a-b$  значительно выше, чем в направлении оси  $c$  кристалла  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ , из-за существования жестких слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Плоскость  $a-b$  параллельна плоскости пластинчатых зерен, а ось  $c$  параллельна направлению оси пластинчатых зерен. На СЭМ-изображениях керамики  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  смешанные пластинчатые зерна разной ориентации складываются вместе. В характере расположения кристаллитов наблюдаются стопки из тонких ( $0.5 \mu\text{m}$ ) пластинчатых зерен (рис. 7, a, выделенные области), что также характерно для керамики семейства ФА. Оценка размеров проводилась с учетом всех видимых зерен в независимости от их взаимного расположения. При этом выбиралась линия наибольшей длины (рис. 7, a, стрелки).

На рис. 7, b показана гистограмма распределения по размеру зерна в процентном отношении к общему количеству зерен на поверхности скола. Видно, что основная масса зерен (около 70%) имеет размер 2–6  $\mu\text{m}$ , что говорит о равномерности в их распределении. Это, вместе с высокой плотностью и низкой пористостью ке-

рамики, а также фактом отсутствия стекловидной фазы, позволяет сделать вывод, что выбранные температурные условия спекания ( $1100^\circ\text{C}$ ) являются оптимальными.

#### 4. Заключение

Твердотельным методом синтезирован слоистый перовскитоподобный оксид висмута  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  семейства ФА. Проведенное в настоящей работе рентгеноструктурное исследование показало, что все полученное соединение однофазно с ромбической кристаллической решеткой ( $A2_1am$ , No 36).

В работе определены температура фазового перехода  $T_C$  параэлектрик-сегнетоэлектрик  $T_C = 760^\circ\text{C}$  и оптимальная температура спекания  $T = 1100^\circ\text{C}$ , исследована микроструктура поверхности скола керамики  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  и измерен пьезомодуль  $d_{33} = 8 \text{ pC/N}$ . Установлено, что слоистый перовскитоподобный оксид висмута  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  семейства ФА сохраняет неизменными пьезосвойства до температуры  $T = 550^\circ\text{C}$ .

Таким образом, слоистый оксид перовскита висмута  $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$  семейства ФА может стать основой для создания новых высокотемпературных бессвинцовых пьезосегнетоэлектрических материалов.

#### Благодарности

Южный федеральный университет за использование оборудования и поддержку (грант № 21-19-00423 Российского научного фонда).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **54**, 463 (1949).
- [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **58**, 499 (1949).
- [3] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **37**, 512 (1950).
- [4] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская. ФТТ **1**, 169 (1959).
- [5] И.Г. Исмаилзаде. Изв. АН СССР **24**, 1198 (1960).
- [6] B. Aurivillius. Phys. Rev. **12**, 6893 (1962).
- [7] E.C. Subbarao. Am. Ceram. Soc. **45**, 166 (1962).
- [8] E.C. Subbarao. Chem. Phys. **34**, 695 (1961).
- [9] E.C. Subbarao. Phys. Rev. **122**, 804 (1961).
- [10] E.C. Subbarao. Phys. Chem. Solids **23**, 665 (1962).
- [11] С.В. Зубков, В.Г. Власенко. ФТТ **59**, 2325 (2017).
- [12] S.V. Zubkov, S.I. Shevtsova. Adv. Mater. **6**, 173 (2020).
- [13] T. Kikuchi. J. Less-Common Met. **48**, 319 (1976).
- [14] Neil C. Hyatt, Ian M. Reaney, S. Kevin Knight. Phys. Rev. B **71**, 024119 (2005).
- [15] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, (1999).
- [16] В.А. Исупов. ЖНХ **39**, 5, 731 (1994).
- [17] V.A. Isupov. Ferroelectrics **189**, 211 (1996).

- [18] В.А. Исупов. Неорган. материалы **421**, 353 (2006).
- [19] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Norske, Oslo (1927).
- [20] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A **32**, 75 (1976).
- [21] Shi Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kubo. Mater. Res. Bull. **36**, 531 (2001).

Редактор Ю.Э. Кутаев