

03,15

Увеличение термоэлектрической добротности твердых растворов на основе SrTiO₃ с помощью механоактивации

© Ю.С. Орлов^{1,2}, С.Н. Верещагин³, Л.А. Соловьев³, А.А. Борус², А.В. Никитин⁴,
М.В. Бушинский⁴, С.М. Жарков^{1,2}, Г.М. Зеер¹, В.С. Бондарев^{1,2},
Ю.Н. Устюжанин², М.Н. Волочаев², В.А. Дудников²

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр
„Красноярский научный центр“ СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Институт химии и химической технологии, Федеральный исследовательский центр
„Красноярский научный центр“ СО РАН,
Красноярск, Россия

⁴ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

E-mail: jso.krasn@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2023 г.

Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

Исследовано влияние высокоэнергетической механоактивации на термоэлектрические свойства поликристаллических образцов Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO₃ ($x = 0, 0.01, 0.025$). Полученные твердые растворы имеют отрицательный коэффициент Зеебека, почти линейно увеличивающийся по абсолютному значению с повышением температуры. Для всех образцов наблюдается смена типа электропроводности с полупроводникового на металлический. Сравнительный анализ полученных результатов в температурном диапазоне 300–800 К показал существенное уменьшение удельного электросопротивления при незначительном изменении коэффициента Зеебека, увеличивая термоэлектрический фактор мощности до $12.2 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ при $x = 0$. Несмотря на увеличение теплопроводности, измеренной при температуре 300–673 К, термоэлектрическая добротность ZT механоактивированных образцов при $T = 670$ К, выше, чем у не подвергавшихся механоактивации. Полученное для $x = 0$ значение добротности $ZT = 0.31$, является одним из самых высоких, о которых сообщалось в литературе для термоэлектриков на основе SrTiO₃ при данной температуре. Замещение титана на фосфор не улучшает термоэлектрические характеристики. Тенденция уменьшения электросопротивления и увеличения теплопроводности в результате механоактивации наблюдается для всех исследованных образцов.

Ключевые слова: термоэлектричество, электронная микроскопия, механоактивация, твердые растворы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57476.247

1. Введение

Потенциальные возможности применения соединений на основе титаната стронция (STO) в качестве смешанных ионно-электронных проводников в современных твердотельных ионных устройствах [1], анодных материалов для твердооксидных топливных элементов [2–6] и оксидных термоэлектрических материалов n -типа в устройствах преобразования тепловой энергии на воздухе для средних температур (до 800 К) [7–10] привлекают внимание исследователей в течение длительного времени.

Для повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, характеризующуюся добротностью $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где S — коэффициент Зеебека, σ — электропроводность, $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ — теплопроводность (κ_e и κ_l — электронная и решеточная теплопроводность соответственно), T — абсолютная темпе-

ратура, применяют подходы, связанные с увеличением фактора мощности $P = S^2\sigma$ и попытками уменьшить теплопроводность κ за счет создания дополнительных центров рассеяния фононов путем замещения в позициях A или B перовскитной структуры STO различными редкоземельными элементами [11–14], совместным легированием на узлах A и B [15], созданием катионных и кислородных вакансий [16–18], добавлением других фаз [19], внедрением металлических включений в матрицу образца [20,21] и изменением морфологии образцов путем различных способов синтеза и наноструктурирования [22,23].

Анализ рентгеноструктурных данных и термоэлектрических параметров показывает, что лучшие термоэлектрические свойства соединений $R_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (R — редкоземельный металл) наблюдаются при уровне допирования x от 0.05 до 0.1. В этом случае образцы

Параметры решетки основной фазы и содержание примесных фаз пироклора $Dy_2Ti_2O_7$ (ICDD PDF 04-010-2183) и фосфата $Sr_3Dy(PO_4)_3$ (ICDD PDF 00-029-1299) в образцах $Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO_3$

$Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO_3$	a	c	V	Содержание, mass%	
				$Dy_2Ti_2O_7$	$Sr_3Dy(PO_4)_3$
$x = 0$	5.5119(3)	7.8055(6)	237.14(3)	0.6	–
$x = 0.025$	5.5161(2)	7.8071(2)	237.55(2)	1.2	1.6
$x = 0$ (m/a) [31]	5.5214(2)	7.8128(6)	238.18(3)	9.6	–

являются однофазными и имеют кубическую или тетрагональную перовскитную структуру. Увеличение содержания редкоземельного металла приводит к появлению дополнительной фазы типа пироклора $R_2Ti_2O_7$ [24,25], что приводит к ухудшению электропроводности и фактора мощности. На термоэлектрические свойства редкоземельных титанатов стронция существенное влияние также оказывают технологические режимы синтеза [26]. В работе [22] показано, что изменение времени отжига в восстановительной атмосфере синтезированного на воздухе $Sr_{0.9}Ln_{0.1}TiO_3$ значительным образом влияет на величину термоэлектрической добротности. При этом существует оптимальное время отжига, при котором значение ZT и P достигают максимума при минимальной теплопроводности. Замещение титана на Nb^{5+} , выступающего донором электронов [27], приводит к увеличению числа носителей заряда и, соответственно, увеличению электропроводности. Аналогичный эффект увеличения электропроводности был получен для перовскита $SrCoO_{3-\delta}$ при замещении Co^{3+} на неметаллический фосфор P^{5+} [28].

В настоящей работе исследованы термоэлектрические свойства $Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.025$), рассмотрен способ увеличения термоэлектрической добротности за счет высокоэнергетической механоактивации соединений на основе титаната стронция и проведен сравнительный анализ термоэлектрических свойств механоактивированных и немеханоактивированных образцов.

2. Экспериментальная часть

Образцы $Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO_3$ ($x = 0, 0.01, 0.025$) были приготовлены из стехиометрического количества высокочистых оксидов TiO_2 , Dy_2O_3 , карбоната стронция $SrCO_3$ и дигидроортофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ следующим образом. Синтез немеханоактивированных образцов осуществлялся по стандартной керамической технологии: тщательное смешивание исходных реагентов в агатовой ступке с использованием этанола, отжиг полученной смеси при $T = 1373$ К, перетирание, прессование отожженной смеси в таблетки с последующим отжигом при той же температуре в течение 12 ч. Цикл перетирание — прессование — отжиг повторялся

дважды. Заключительный синтез таблеток осуществлялся при $T = 1473$ К в течение 24 h (DSTPO). Далее часть синтезированных таблеток снова перетиралась и подвергалась высокоэнергетическому измельчению (механоактивации) в этиловом спирте до нанометровых размеров в планетарной мельнице (Pulverisette 7 premium line Fritsch GmbH, Germany) с использованием размольного стакана и шаров диаметром 3 mm из карбида вольфрама. После выпаривания спирта полученный порошок прессовался в таблетки, которые отжигались при $T = 1473$ К в течение 24 h (DSTPO-m/a). Для получения температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Зеебека нарезались бруски $5 \times 14 \times 1.5$ mm, для исследования теплопроводности использовались диски диаметром 14 ± 1 mm. Перед измерениями все образцы восстанавливались в потоке смеси 5% H_2 –He по программе: нагрев до 1573 К со скоростью $6^\circ/min$, выдержка при 1573 К в течение 1 h, охлаждение в потоке H_2 –He до комнатной температуры.

Для визуализации морфологии поверхности и степени кристалличности полученных образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) JEOL JSM-7001F. SEM-исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования Сибирского федерального университета.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельного электрического сопротивления получены на оригинальной экспериментальной установке, аналогичной [29] в диапазоне температур 300–800 К. Относительная погрешность измерения коэффициента Зеебека составляла — 5%, а удельного сопротивления — 2%.

Теплопроводность образцов была измерена при температурах 300–673 К на измерителе теплопроводности ИТ-λ-400.

3. Результаты и обсуждение

Данные рентгенофазового анализа образцов $Dy_{0.075}Sr_{0.925}Ti_{1-x}P_xO_3$ (DSTPO-m/a) показывают, что в образце с $x = 0$ основной фазой является тетрагональный перовскит с малым количеством пироклора $Dy_2Ti_2O_7$ (ICDD PDF 04-010-2183). В образце с $x = 0.025$ кроме пироклора обнаружены дополнительные рефлексы, которые соответствовали

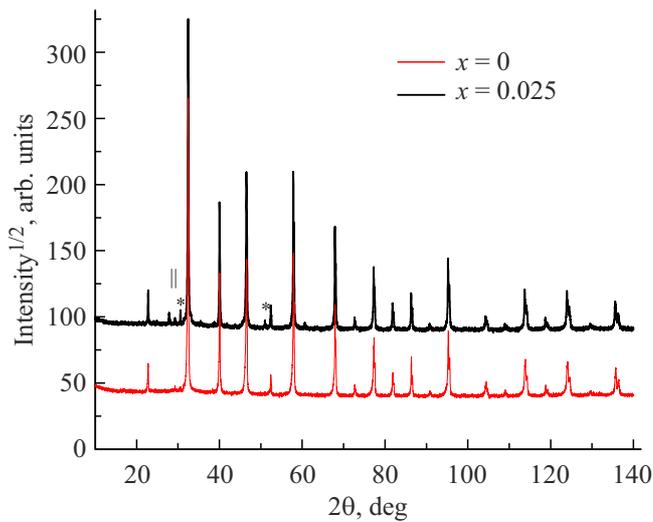


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ с $x = 0$ (красный) и $x = 0.025$ (черный). Дополнительно отмечены рефлексы примесных фаз $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (*) и $\text{Sr}_3\text{D}_y(\text{PO}_4)_3$ (|).

смешанному фосфату $\text{Sr}_3\text{D}_y(\text{PO}_4)_3$ (ICDD PDF 00-029-1299) (рис. 1, таблица). Отличительной особенностью дифрактограммы образца с $x = 0$ является выраженная асимметрия рефлексов, которая практически отсутствует в образце с $x = 0.025$, что может соответствовать неоднородности состава. Такая неоднородность может быть следствием процесса перехода первоначально сформированного пирохлора $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в перовскит при увеличении времени прокали. Снижение содержания пирохлора в образце сопровождается заметным уменьшением значений параметров решетки a, c и объема элементарной ячейки V , что хорошо согласуется с большим размером катиона Sr^{2+} по сравнению с Dy^{3+} [30]. В этот тренд также укладываются уже опубликованные результаты по образцу $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ [31], содержащему 9.6 mass% пирохлора (таблица).

На рис. 2 представлена микрофотография наноразмерного порошка DSTPO-m/a, полученного в результате механоактивации сформированного объемного перовскита DSTPO. Для большинства частиц характерно отсутствие огранки, свидетельствующее о том, что эти частицы являются агломератами, которые сформировались из более мелких частиц в результате выпаривания спирта после измельчения. В то же время, на изображении видно, что в составе выпаренного порошка встречаются также и более крупные зерна с четкой огранкой, с размерами, превышающими 100 nm. В результате отжига размер частиц увеличивается, при этом размер зерен образцов DSTPO значительно больше, чем DSTPO-m/a (рис. 3, a, b).

Увеличение времени отжига образцов приводит к стабилизации образцов DSTPO, демонстрирующих обратимость температурных зависимостей удельного со-

противления в режимах нагрев-охлаждение в гелиевой атмосфере (чистота гелия 99.999%), в отличие от образцов, исследованных в нашей предыдущей работе [31], при этом в области перехода полупроводник–металл удельное сопротивление становится несколько меньше как для DSTPO, так и для механоактивированных DSTPO-m/a образцов, а температурные зависимости коэффициента Зеебека в исследованной области температур становятся почти линейными. Температурные зависимости удельного электро-сопротивления $\rho(T)$ образцов DSTPO и DSTPO-m/a (рис. 4, a) демонстрируют

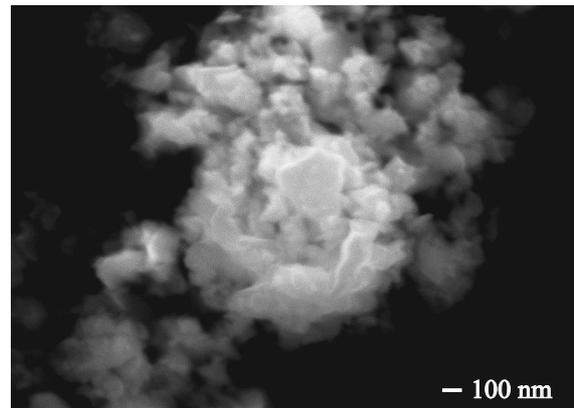


Рис. 2. СЭМ-изображение наноразмерного порошка $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ после высокоэнергетического измельчения и выпаривания.

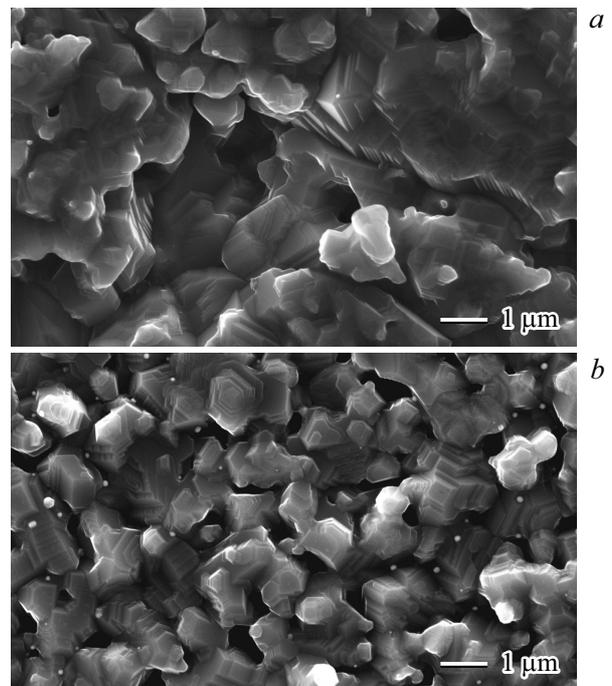


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$, не подвергавшихся механоактивации (DSTPO) (a) и механоактивированных (DSTPO-m/a) (b).

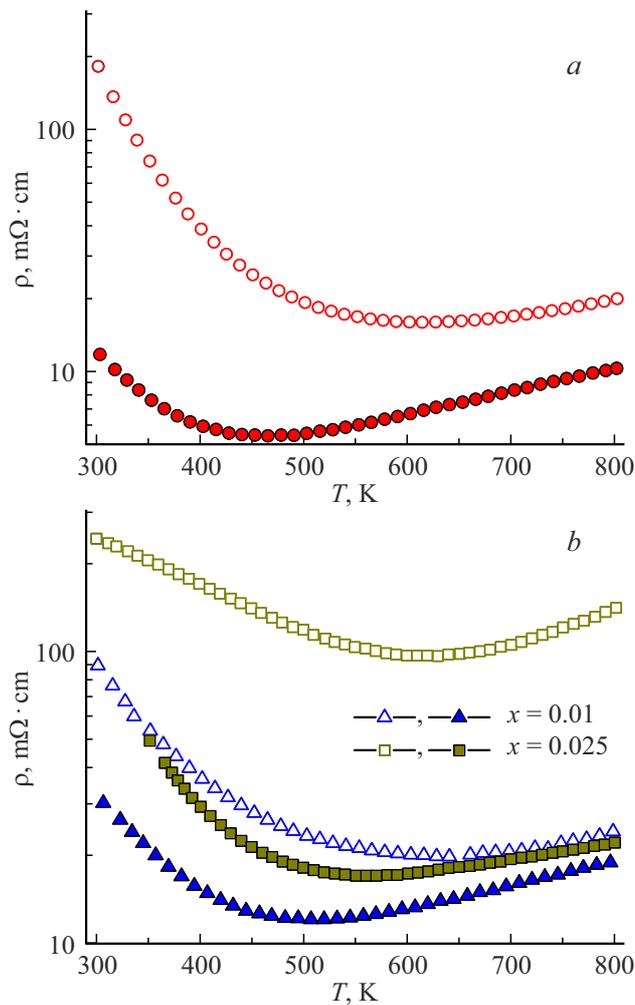


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электро-сопротивления $\rho(T)$ образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ (a) и $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ при $x = 0.01, 0.025$ (b). Здесь и ниже пустые значки соответствуют не подвергавшимся механоактивации образцам (DSTPO), сплошные — механоактивированным (DSTPO-m/a).

стандартное поведение для замещенных редкоземельных титанатов стронция [7,28]. Ниже определенной температуры перехода (ТП) наблюдается полупроводниковый тип проводимости, т.е. ρ уменьшается с повышением температуры, а выше ТП — происходит смена типа проводимости на металлический и сопротивление линейно возрастает с ростом температуры. При этом, сопротивление механоактивированных DSTPO-m/a значительно меньше, чем у образцов DSTPO, а ТП смещена в область более низких температур почти на 150 градусов. Значительное уменьшение удельного сопротивления в результате механоактивации наблюдалось нами также на соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ в работах [25,31].

Можно было ожидать, что добавка фосфора P^{5+} будет способствовать улучшению термоэлектрических параметров. Согласно форме записи Крегера–Винка

$\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}(\text{Ti}_{1-x-y}^{4+}\text{Ti}_y^{3+}\text{P}_x^{5+})\text{O}_3$ замещение титана на фосфор может увеличить содержание Ti^{3+} , приводя к появлению дополнительных носителей заряда по аналогии с замещением Ti^{4+} на Nb^{5+} [26,32,33], и, соответственно, улучшению электропроводности образцов. Так, в работе [28] добавление 5% фосфора в состав соединения SrCoO_3 улучшало проводимость и стабилизировало структуру. К тому же, величина решеточной теплопроводности могла бы быть уменьшена из-за дополнительного рассеяния фононов на структурном беспорядке, обусловленного различием в массах (молярная масса фосфора 30.974 g/mol, титана 47.956 g/mol) и ионных радиусах (Ti^{3+} — 0.67 Å, P^{5+} — 0.38 Å [30]) титана и фосфора.

Однако, температурные зависимости замещенных соединений $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.025$) (рис. 4, b) показывают значительное увеличение удельного электрического сопротивления образцов с увеличением содержания фосфора. Возрастание сопротивления может быть связано с примесными фазами фосфата Ду и пирохлора, присутствующими в образце, допированного фосфором по аналогии с работой [31]. Возможно, появление дополнительных центров рассеяния, вызванное замещением титана на фосфор, становится фактором, приводящим к увеличению сопротивления, аналогично замещению титана на таллий, рассмотренному в работе [34].

Температурные зависимости коэффициента Зеебека $S(T)$ (рис. 5) для всех образцов практически линейны, абсолютные значения $|S|$ увеличиваются с повышением температуры. Отрицательные значения S свидетельствуют об электронном n -типе проводимости. Несмотря на то, что при комнатной температуре $|S|$ образцов DSTPO-m/a несколько больше, чем у DSTPO, с увеличением температуры вблизи 800 К величина $S(T)$ почти совпадает для активированных и неактивированных образцов при $x = 0$ и $x = 0.01$ (рис. 5, a, b). Для $x = 0.025$, наоборот, при комнатной температуре значения $S(T)$ совпадают, а с повышением температуры расходятся (рис. 5, b). При этом для активированного DSTPO-m/a ($x = 0.025$) абсолютное значение $|S|$ превышает таковое для DSTPO. Таким образом, механоактивация несколько увеличивает коэффициент Зеебека в диапазоне температур 300–800 К.

Значительное уменьшение удельного сопротивления и слабое влияние механоактивации на поведение коэффициента Зеебека приводит к существенному увеличению термоэлектрического фактора мощности (рис. 6). Для соединения $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ фактор мощности P образца DSTPO-m/a в 2.5 раза больше, чем у DSTPO (рис. 6, a). С повышением температуры, наблюдается тенденция к выходу зависимостей $P(T)$ на плато, причем для механоактивированных образцов эта тенденция наиболее ярко выражена. Вероятно, с дальнейшим повышением температуры будет наблюдаться понижение P , аналогично представленным зависимостям $P(T)$ в работах [14,22,27]. Представленные на рис. 6, b зависимости

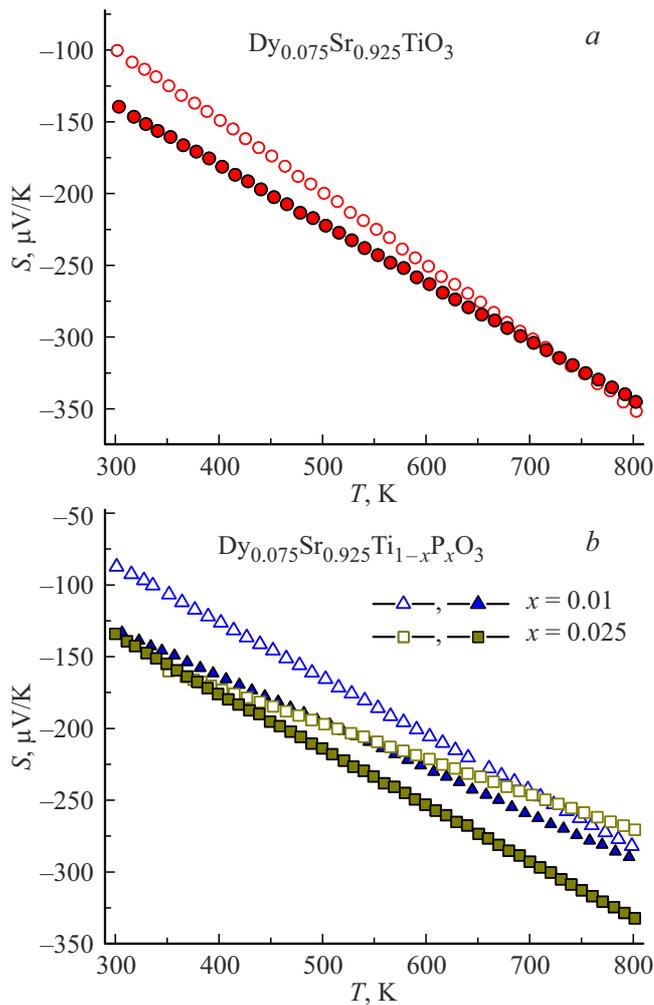


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Зеебека $S(T)$ образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ (a) и $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ при $x = 0.01, 0.025$ (b).

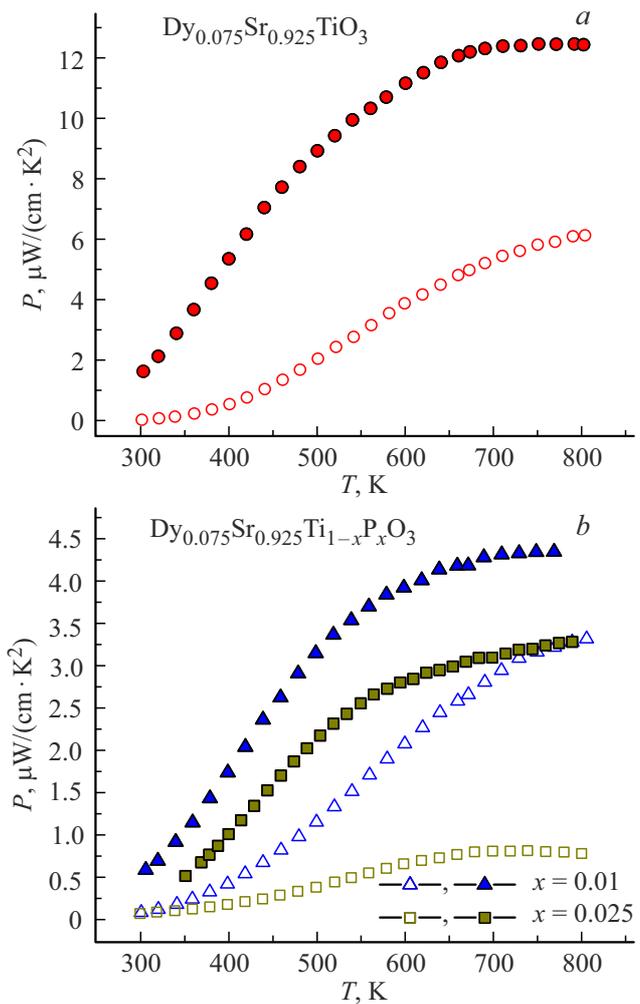


Рис. 6. Температурная зависимость термоэлектрического фактора мощности $P(T)$ образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{TiO}_3$ (a) и $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ при $x = 0.01, 0.025$ (b).

$P(T)$ демонстрируют понижение фактора мощности с увеличением уровня допирования.

Хотя в работе [8] показана возможность уменьшения теплопроводности в наноструктурированных образцах в результате дополнительного рассеяния фононов на границах зерен, измерения, проведенные в температурном диапазоне $300\text{--}673 \text{ K}$ показывают, что высокоэнергетическая механоактивация значительным образом увеличивает теплопроводность κ (рис. 7).

Теплопроводность DSTPO ($x = 0$) несколько меньше, представленной в работе [7] для соединения $\text{Sr}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_3$, что, скорее всего, связано с разным уровнем замещения редкоземельным металлом. В то же время, теплопроводность DSTPO-m/a ($x = 0$) близка по численным значениям к данным, полученным в работе [22].

Увеличение теплопроводности и электропроводности в результате механоактивационной обработки связано с тем, что в DSTPO-m/a образцах практически отсутствуют межзеренные границы. Механоактивированные

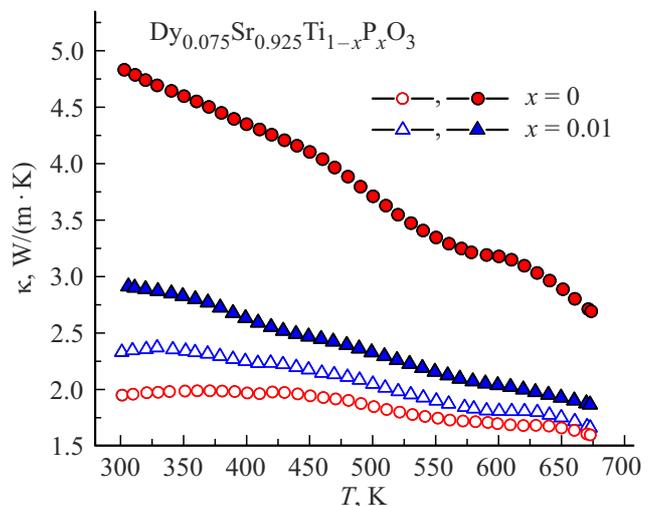


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.01$).

образцы представляют собой единую поликристаллическую „губку“ с хорошо сросшимися зернами (рис. 3, *b*). Несмотря на то, что размер зерен образцов DSTPO значительно больше, чем DSTPO-м/а, между ними имеются четкие, ярко выраженные границы (напоминающие трещины, рис. 3, *a*), поэтому электронный и фононный транспорт в них затруднен.

Рассчитанные с использованием закона Видемана–Франца ($\kappa_e = LT/\rho$, $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{Ohm}/\text{K}^2$ — число Лоренца) решеточная κ_l и электронная κ_e составляющие теплопроводности представлены на рис. 8. Решеточная составляющая теплопроводности доминирует при всех температурах и уменьшается с увеличением температуры, при этом, электронная составляющая теплопроводности также больше для механоактивированных образцов.

Рассчитанная из полученных экспериментальных данных термоэлектрическая безразмерная добротность ZT

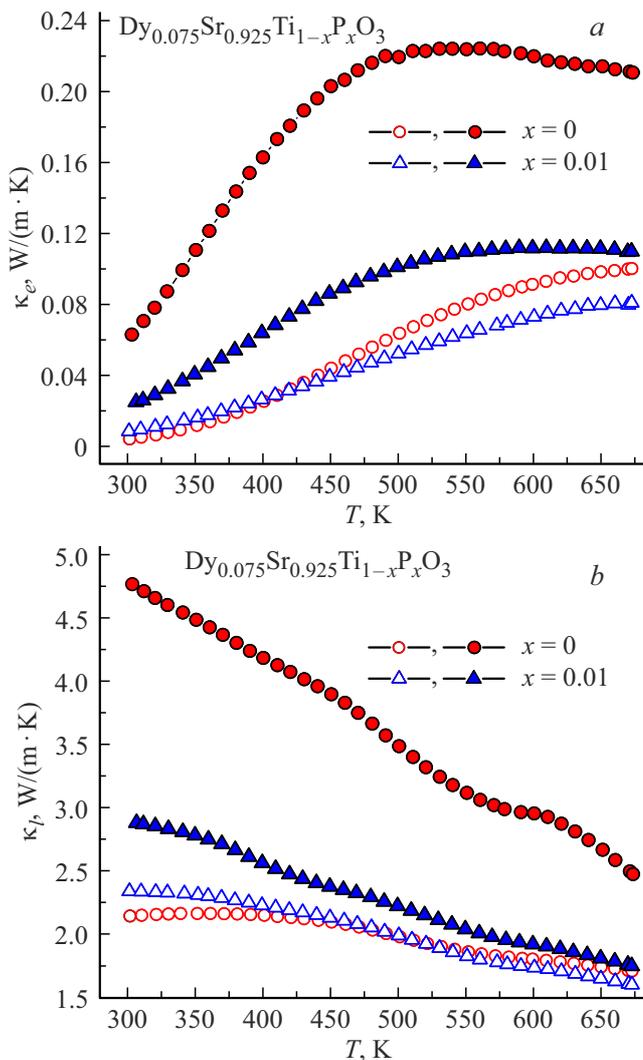


Рис. 8. Температурная зависимость электронной κ_e (а) и решеточной κ_l (б) теплопроводности образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.01$).

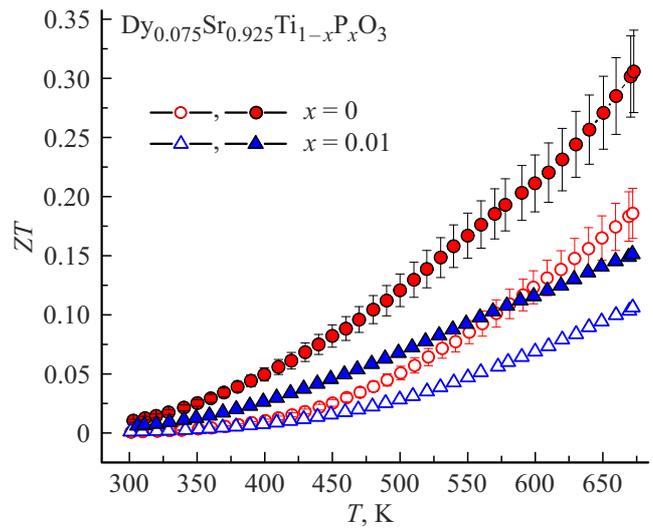


Рис. 9. Температурная зависимость безразмерной термоэлектрической добротности ZT образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.01$). Бары показывают погрешность измерений.

представлена на рис. 9. Хотя теплопроводность образцов DSTPO-м/а выше, чем у DSTPO, высокий фактор мощности P позволяет получить для них достаточно высокие значения ZT при $T = 673$ К.

Исходя из литературных данных лучшие значения ZT вблизи 673 К для образцов на основе редкоземельных титанатов стронция составляют около 0.24 [9,13], 0.33 [19], 0.35 (при 500 К) [35]. В нашем случае при $T = 673$ К получено $ZT = 0.31$, что является одним из самых высоких значений термоэлектрической добротности, о которых сообщалось для любого термоэлектрика на основе SrTiO_3 при этой температуре.

4. Заключение

В настоящей работе синтезирована серия образцов $\text{Dy}_{0.075}\text{Sr}_{0.925}\text{Ti}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.025$) как по стандартной керамической технологии, так и из наноразмерного порошка, полученного путем высокоэнергетической механоактивации. Сравнительный анализ полученных температурных зависимостей термоэлектрических параметров в температурном диапазоне 300–800 К показал существенное уменьшение удельного электросопротивления при незначительном изменении коэффициента Зеебека и увеличение теплопроводности механоактивированных образцов. Термоэлектрическая добротность ZT механоактивированных образцов при $T = 670$ К почти в два раза выше, чем у не подвергавшихся механоактивации. Полученное для $x = 0$ значение добротности $ZT = 0.31$, является одним из самых высоких, о которых сообщалось в литературе для термоэлектриков на основе SrTiO_3 при данной температуре и сохраняет тенденцию к росту с повышением температуры, что позволяет рассматривать механоак-

тивацию как способ увеличения добротности данного класса материалов. Следует отметить, что температуры синтеза (1473 К) и восстановления образцов (1573 К) значительно ниже обычно представленных в литературе (1673–1773 К).

Замещение титана на фосфор не улучшает термоэлектрические характеристики, однако подтверждает тенденцию уменьшения электросопротивления и увеличения теплопроводности в результате механоактивации, что наблюдается для всех исследованных образцов.

Анализ литературных данных показывает, что для достижения максимальных значений термоэлектрической добротности соединений на основе титанатов стронция актуальным является выбор замещающего редкоземельного элемента [36], подбор оптимального времени отжига образцов в восстановительной атмосфере [22], определение актуального размера исходных наночастиц [37], способы прессования [38] и отжига [39].

Аккуратный подбор оптимальных условий на всех этапах пробоподготовки, наряду с результатами данного исследования, скорее всего, позволит дополнительно улучшить значение добротности этих перспективных термоэлектрических материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-52-04008 Бел_мол_а). РФА-исследования проведены в рамках проекта 0287-2021-00-13.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Li, H. Zhao, D. Luo, K. Huang. *Mater. Lett.* **65**, 2624 (2011).
- [2] Q. Ma, F. Tietz, D. Stover. *Solid State Ionics* **192**, 535 (2011).
- [3] C. Savaniu, J. Irvine. *Solid State Ionics* **192**, 491 (2011).
- [4] D. Fagg, V. Kharton, A. Kovalevsky, A. Viskup, E. Naumovich, J. Frade. *J. Eur. Ceram. Society* **21**, 1831 (2001).
- [5] O.A. Marina, N.L. Canfield, J.W. Stevenson. *Solid State Ionics* **149**, 21 (2002).
- [6] S. Singh, P. Singh, M. Viviani, S. Presto. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 19242 (2018).
- [7] H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.* **350**, 292 (2003).
- [8] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi. *Ann. Rev. Mater. Res.* **40**, 363 (2010).
- [9] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, S. Populoh, A. Weidenkaff, J.R. Frade. *J. Appl. Phys.* **113**, 053704 (2013).
- [10] D. Srivastava, C. Norman, F. Azough, M.C. Schrhfer, E. Guilmeau, R. Freer. *J. Alloys Comp.* **731**, 723 (2018).
- [11] C.-S. Park, M.-H. Hong, H.H. Cho, H.-H. Park. *J. Eur. Ceram. Soc.* **38**, 125 (2018).
- [12] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **63**, 113104 (2001).
- [13] J. Liu, C. Wang, W. Su, H. Wang, J. Li, J. Zhang, L. Mei. *J. Alloys Comp.* **492**, L54 (2010).
- [14] H. Wang, C. Wang, W. Su, J. Liu, Y. Zhao, H. Peng, J. Zhang, M. Zhao, J. Li, N. Yin, L. Mei. *Mater. Res. Bull.* **45**, 809 (2010).
- [15] X. Li, H. Zhao, D. Luo, K. Huang. *Mater. Lett.* **65**, 2624 (2011).
- [16] Z. Lu, H. Zhang, W. Lei, D.C. Sinclair, I.M. Reaney. *Chem. Mater.* **28**, 925 (2016).
- [17] C. Chen, T. Zhang, R. Donelson, T.T. Tan, S. Li. *J. Alloys Comp.* **629**, 49 (2015).
- [18] J. Han, Q. Sun, Y. Song. *J. Alloys Comp.* **705**, 22 (2017).
- [19] M. Qin, Z. Lou, P. Zhang, Z. Shi, J. Xu, Y. Chen, F. Gao. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 53899 (2020).
- [20] D. Srivastava, C. Norman, F. Azough, M.C. Schafer, E. Guilmeau, R. Freer. *J. Alloys Comp.* **731**, 723 (2018).
- [21] M. Qin, F. Gao, G. Dong, J. Xu, M. Fu, Y. Wang, M. Reece, H. Yan. *J. Alloys Comp.* **762**, 80 (2018).
- [22] F. Azough, A. Gholinia, D.T. Alvarez-ruiz, E. Duran, D.M. Kepaptsoglou, A. Eggeman, Q.M. Ramasse, R. Freer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 32833 (2019).
- [23] J. Wang, B.-Y. Zhang, H.-J. Kang, Y. Li, X. Yaer, J.-F. Li, Q. Tan, S. Zhang, G.-H. Fan, C.-Y. Liu, L. Miao, D. Nan, T.-M. Wang, L.-D. Zhao. *Nano Energy* **35**, 387 (2017).
- [24] J. Liu, C.L. Wang, Y. Li, W.B. Su, Y.H. Zhu, J.C. Li, L.M. Mei. *J. Appl. Phys.* **114**, 223714 (2013).
- [25] Yu. Orlov, S. Vereshchagin, S. Novikov, A. Burkov, A. Borus, M. Sitnikov, L. Solovyov, M. Volochaev, V. Dudnikov. *Ceram. Int.* **47**, 28992 (2021).
- [26] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 363 (2010).
- [27] K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta, K. Koumoto. *J. Appl. Phys.* **100**, 063717 (2006).
- [28] Y. Zhu, W. Zhou, J. Sunarso, Y. Zhong, Z. Shao. *Adv. Func. Mater.* **26**, 5862 (2016).
- [29] A. Burkov, A. Fedotov, A. Kasyanov, R. Panteleev, T. Nakama. *Sci. Tech. J. Inform. Technol. Mech. Opt.* **15**, 173 (2015).
- [30] R.D. Shannon. *Acta Crystallographica A* **32**, 751 (1976).
- [31] Yu.S. Orlov, S. Vereshchagin, L. Solovyov, A. Borus, M. Volochaev, A. Nikitin, M. Bushinsky, R. Lanovsky, G. Rymski, V. Dudnikov. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* **138**, 104449 (2022).
- [32] H. Ohta. *Mater. Today* **10**, 44 (2007).
- [33] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092108 (2005).
- [34] H. Wang, C. Wang, W. Su, J. Liu, H. Peng, Y. Sun, J. Zhang, M. Zhao, J. Li, N. Yin, L. Mei. *Ceram. Int.* **37**, 2609 (2011).
- [35] A.M. Dehkordi, S. Bhattacharya, J. He, H.N. Alshareef, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 193902 (2014).
- [36] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, S. Populoh, P. Thiel, D.P. Fagg, A. Weidenkaff, J.R. Frade. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26946 (2014).
- [37] M. T. Buscaglia, F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, D. Marre, I. Pallecchi, A. Ianculescu, G. Canu, M. Viviani, M. Fabrizio, V. Buscaglia. *J. Eur. Ceram. Society* **34**, 307 (2014).
- [38] Y. Wang, H.J. Fan. *Scripta Materialia* **65**, 190 (2011).
- [39] P. Roy, V. Pal, T. Maiti. *Ceram. Int.* **43**, 12809 (2017).

Редактор К.В. Емцев