

06,11

Эволюция фазовых переходов в твердых растворах $\text{SrTiO}_3\text{—BiFeO}_3$

© Е.П. Смирнова¹, А.В. Сотников^{1,2}, Н.В. Зайцева¹, Н. Schmidt², М. Weihnacht²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden,
Dresden, Germany

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2013 г.)

Изучены диэлектрические и акустические свойства твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{—}x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в температурном диапазоне от 4.2 до 850 К. Выявлена эволюция антиферродисторсионного перехода и его подавление при $0.1 < x < 0.2$. Рентгеноструктурные данные, полученные при комнатной температуре, а также обнаруженные акустические аномалии в совокупности с результатами диэлектрических измерений позволили оценить концентрационный диапазон релаксорного состояния, а также возникновения и сосуществования антиферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз при высоких концентрациях BiFeO_3 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-02-00635-а, 12-02-91334-ННИО-а) и гранта DFG_SCHM 2365/11-1.

1. Введение

Фазовые переходы в мультиферроиках (которые имеют, по крайней мере, два из возможных переходов: антиферродисторсионный, (анти)сегнетоэлектрический или (анти)ферромагнитный) [1], интенсивно исследуются на протяжении нескольких десятилетий. В семействе перовскитов с общей формулой ABO_3 были обнаружены мультиферроики как с сегнетоэлектрическим и антиферродисторсионным (AFD), так и с сегнетоэлектрическим и (анти)ферромагнитным (сегнетомагнетики) упорядочениями [2–4]. Сегнетоэлектрическая неустойчивость в перовскитах связана с полярным смещением в пределах В–О-связей, а антиферродисторсионная неустойчивость обусловлена поворотом BO_6 -октаэдров. Эти неустойчивости, как правило, конкурируют [5]. SrTiO_3 (STO) является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором диэлектрическая проницаемость растет до значительной величины с понижением температуры, достигая насыщения при криогенных температурах. Как принято считать, квантовые флуктуации (нулевые колебания), играют важную роль в подавлении сегнетоэлектрического состояния при температуре, стремящейся к 0 К [6–9]. Предполагается, что, в дополнение к квантовым флуктуациям, тетрагональные искажения решетки, связанные с AFD-переходом из кубической $Pm\bar{3}m$ -фазы в неполярную тетрагональную $I4/mcm$ -фазу, также влияют на подавление сегнетоэлектрического перехода [10]. В силу близости энергий парафазы и виртуальной сегнетофазы, небольшие возмущения, такие, как относительно слабое электрическое поле и давление могут индуцировать сегнетоэлектрический переход. Небольшая концентрация изовалентных примесей также может индуцировать низкотемпературный сегнетоэлектрический переход или переход в стеклоподобное полярное состояние. Предполагается, что любые возмущения, в том числе и

примеси, которые стабилизируют кубическую структуру STO и препятствуют повороту октаэдров TiO_6 , могут содействовать возникновению именно сегнетоэлектрического состояния при его конкуренции с антиферродисторсионной нестабильностью. При А-замещении Sr в решетке STO на Ba [11–13], Pb [14], Ca [15–18], Cd [19] и Bi [20] наблюдается обычный сегнетоэлектрический переход или релаксорное сегнетоэлектрическое состояние. Критическая концентрация примеси x_c , при которой возникает сегнетоэлектрическая фаза, практически одинакова для всех примесей, кроме Ba [11,13] и составляет примерно 0.002. Было показано, что в случае замещения Sr ионами Ba и Pb, температура AFD-перехода уменьшается, а при концентрации примеси больше 0.03 сегнетоэлектрическая неустойчивость полностью подавляет антиферродисторсионную [21]. Понижение температуры AFD-перехода в титанате стронция с ионами Ba и Pb подтверждает гипотезу о роли антиферродисторсионной неустойчивости в подавлении сегнетоэлектрического перехода в виртуальном сегнетоэлектрике STO [10], однако неизменность этой температуры при замещении изотопа ^{18}O на изотоп ^{16}O и наблюдаемое повышение температуры AFD-перехода в STO: Ca находится в противоречии с таким предположением [22]. Подавление AFD-перехода при сближении его температуры с температурой возникновения полярных областей в параэлектрической матрице (температурой Бернса) отмечалось для твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{—PbZrO}_3$, в которых релаксорное состояние возникает уже при малых концентрациях PbZrO_3 [23]. Опубликованные результаты показывают, что для понимания процессов сосуществования и взаимного влияния антиферродисторсионного перехода и индуцированных полярных состояний необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

В семействе известных сегнетомагнетиков BiFeO_3 (BFO) выделяется высокими температурами Кюри

$T_C \approx 1093$ К и Нееля $T_N \approx 637$ [24–26]. При комнатной температуре монокристаллы этого соединения показали чрезвычайно высокие величины спонтанной поляризации около $60\text{--}100 \mu\text{Ccm}^{-2}$ при низком коэрцитивном поле 12KV/cm [27,28]. Сообщалось о высоких значениях спонтанной поляризации керамики ($40 \mu\text{Ccm}^{-2}$) [29] и пленок феррита висмута (вплоть до $158 \mu\text{Ccm}^{-2}$) [30,31]. Было показано, что магнитная подсистема ВФО имеет структуру G -типа, которая является пространственно-модулированной спиновой циклоидой с периодом 62nm [25,32]. Существование спиновой модуляции приводит к отсутствию линейного магнитоэлектрического эффекта. Синтез керамических твердых растворов на основе BiFeO_3 , в частности, введение редкоземельных магнитоактивных ионов в положение Bi приводит к возникновению слабого ферромагнетизма и появлению линейного магнитоэлектрического эффекта [33–35]. Отмечается также, что замещение Fe на ионы переходных металлов в поликристаллических пленках феррита висмута приводит к увеличению поляризации и намагниченности [36]. Приведенные результаты демонстрируют перспективность использования ВФО, как базового компонента твердых растворов при разработке новых материалов с полезными для различных применений свойствами.

Принимая во внимание уникальные свойства исходных компонентов, можно предположить, что в твердых растворах STO--BFO должна наблюдаться интересная эволюция, сосуществование и взаимодействие антиферродисторсионного перехода и индуцированного полярного состояния со стороны STO , а также антиферромагнитного и сегнетоэлектрического переходов со стороны ВФО. Таким образом, эта система может служить модельным объектом для такого рода исследований. Кроме того, изучение данной системы может рассматриваться как очередной шаг при создании материалов на основе феррита висмута.

Акустические исследования в сочетании с диэлектрическими измерениями дают возможность характеризовать различные фазовые переходы и проследить их эволюцию, а также, что важно для применений, определять упругие постоянные материала.

2. Эксперимент

Керамические образцы твердых растворов $(1-x)\text{STO--}x\text{BFO}$ ($0 \leq x \leq 1$) изготавливались по обычной технологии. В качестве исходных реактивов использовались оксиды TiO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 . В основном использовались особо чистые реактивы (ОСЧ). Предварительный обжиг образцов проводился в платиновых тиглях при температуре от 1155 до 780°C в течение $21\text{--}4$ h, температура и время обжига уменьшались с увеличением концентрации феррита висмута. Полученная шихта прессовалась в виде дисков диаметром 8mm и толщиной $1.5\text{--}2 \text{mm}$ и в виде

брусков размером $8 \times 5 \times 5 \text{mm}$ при давлении 50MPa . Окончательный обжиг образцов с концентрацией ВФО ($0 \leq x \leq 0.9$) проводился при температурах $1350\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение одного часа, температура обжига также уменьшалась по мере увеличения x . Для получения номинально чистого ВФО окончательный обжиг проводился при 850°C в течение 10min с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры [37]. Плотность полученных образцов составляла $90\text{--}96\%$ от рентгеновской плотности.

Для проведения рентгенодифракционных (XRD) исследований синтезированных образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, 38kV , 18mA . Сканирование проводилось в интервале углов 2θ от 10 до 160° с шагом 0.1° , 2s . При измерении параметров решетки в качестве эталона использовался германий.

Измерение спектров диэлектрической проницаемости проводилось с помощью анализатора импедансов Solartron SI 1260 в интервале частот от 10 до 1MHz при температурах от 4.2 до 600K . Амплитуда измерительного поля составляла 1V/cm . Образцы имели форму дисков диаметром 8mm и толщиной $0.5\text{--}1 \text{mm}$. В качестве электродов использовалась серебряная паста, которая вжигалась в образцы при температуре около 500°C . Скорость продольной акустической волны V_L в зависимости от температуры измерялась ультразвуковым эхо-импульсным методом с помощью установки RITEC Advanced Ultrasonic Measurement System RAM-5000 на частоте 10MHz . Для этих измерений использовались керамические бруски размером $5 \times 5 \times 8 \text{mm}$. Температурные измерения в диапазоне от 4.2 до 350K проводились в криостате фирмы Oxford Instruments, а в диапазоне от 300 до 850K в печи фирмы Carbolite при стабилизации температуры с точностью 0.1K или в режиме охлаждения со скоростью 1K/min .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для составов с концентрацией феррита висмута вплоть до 0.08 . Максимумы $\epsilon'(T)$, наблюдаемые при температуре T_m , сдвигаются в область высоких температур, и их размытие увеличивается с ростом x . Возникновение полярного состояния, которое характеризуется максимумами диэлектрической проницаемости, ее дисперсией и петлями поляризации, в системе $(1-x)\text{STO--}x\text{BFO}$ было выявлено нами в работе [38]. При самых малых концентрациях зависимость $T_m(x)$ описывается соотношением $T_m = A(x - x_c)^{1/2}$ с критической концентрацией $x_c \approx 0.002$, что является величиной типичной для виртуальных сегнетоэлектриков, в которых сегнетоэлектрический фазовый переход индуцируется примесями [11,13,16]. Измеренные при

различных температурах спектры диэлектрической проницаемости и построенные на их основе зависимости $\varepsilon'(T)$ на разных частотах демонстрируют поведение типичное для релаксоров (рис. 2), а именно, размытые

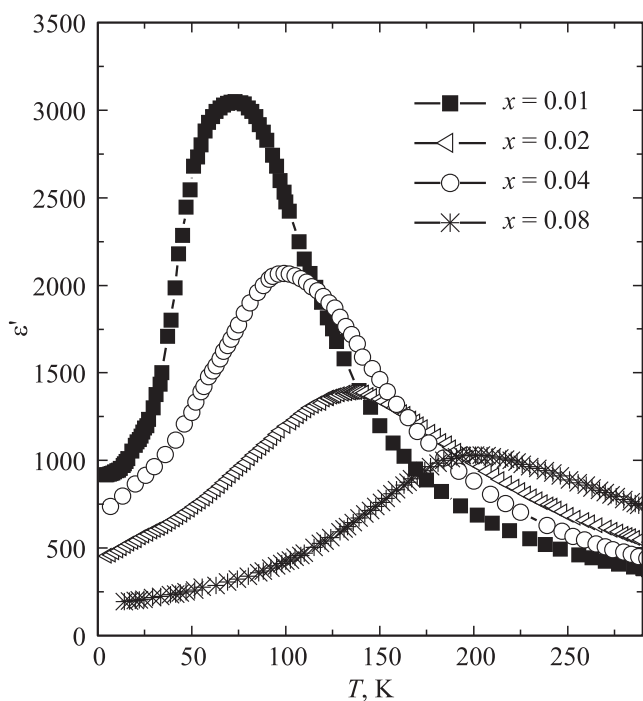


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε' твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 < x \leq 0.08$) на частоте $f = 1$ МГц.

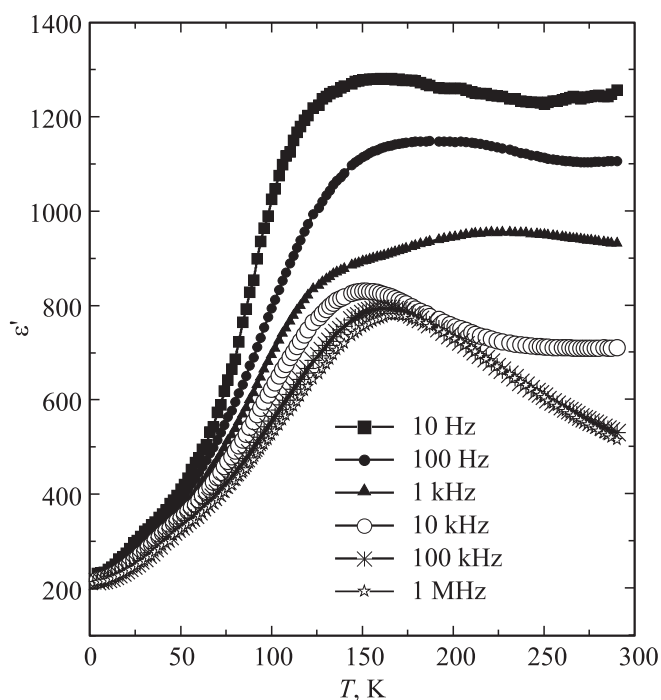


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ для твердого раствора с $x = 0.06$ при различных частотах измерительного поля.

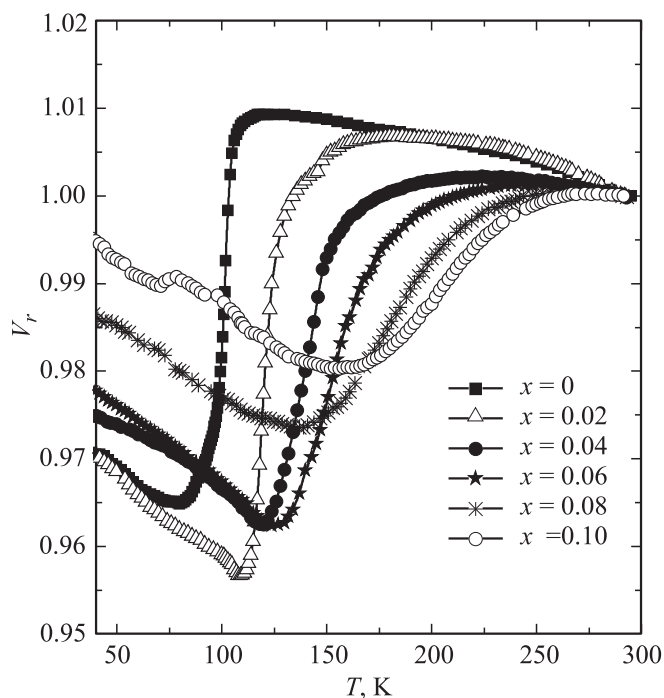


Рис. 3. Температурные зависимости относительной скорости продольного звука V_r для твердых растворов $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{BiFeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$).

максимумы диэлектрической проницаемости со сдвигом температуры максимума в область более высоких температур с увеличением частоты измерений. Отметим рост проводимости образцов, наблюдаемый на низких частотах уже при комнатной температуре. Зависимость $\varepsilon'(T)$ описывается соотношением Кюри–Вейсса при температурах, примерно, на 100–150 К выше T_m , что также характерно для релаксоров. По температуре, при которой происходит отклонение кривой $1/\varepsilon'(T)$ от линейной зависимости, оценивалась температура Бернса T_d для измеренных составов [39].

Температурные зависимости относительной скорости звука V_r в образцах — от номинально чистого SrTiO_3 и вплоть до состава с концентрацией 0.1 BFO, представлены на рис. 3. Видно, что антиферродисторсионный переход существует во всех твердых растворах этого диапазона концентраций и характеризуется „скачком“ вниз скорости звука при температуре AFD-перехода T_a , которая увеличивается с ростом концентрации x и существенно превышает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m , определяющую в данном случае релаксорное состояние. Для составов с концентраций феррита висмута $0 < x \leq 0.1$ не было обнаружено каких-либо аномалий в поведении скорости звука в температурном диапазоне, соответствующем максимуму диэлектрической проницаемости. Следует заметить, что в классических релаксорах (например, в магнониобате свинца и твердых растворах на его основе) минимум в температурной зависимости скорости

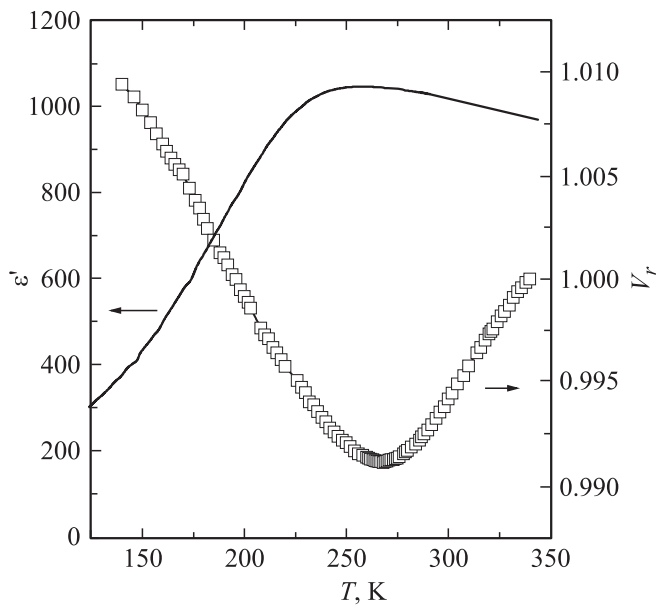


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' ($f = 1 \text{ MHz}$) и относительной скорости продольного звука V_r для твердого раствора с $x = 0.2$.

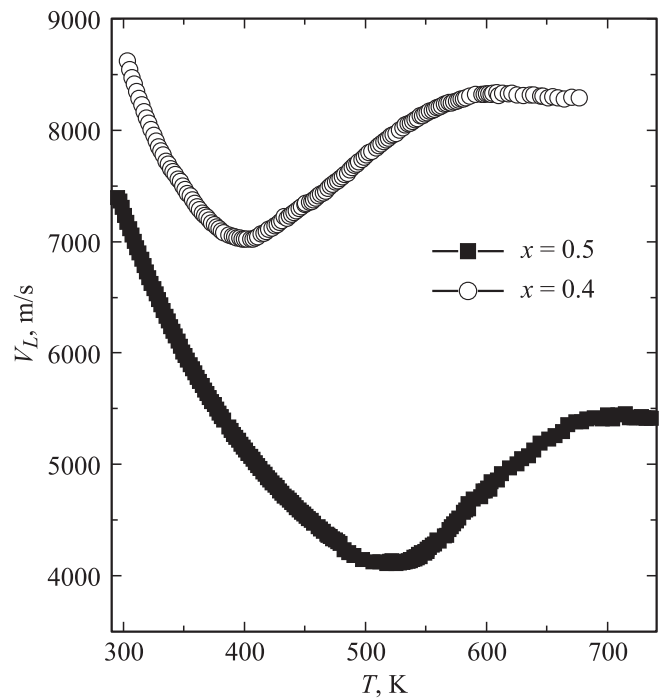


Рис. 6. Температурные зависимости абсолютной скорости продольного звука V_L для твердых растворов с концентрацией BiFeO_3 $x = 0.4$ и 0.5 .

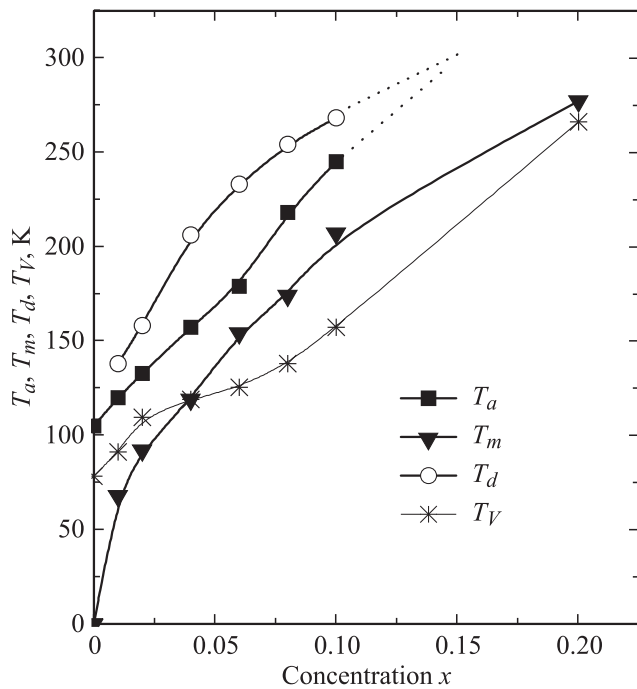


Рис. 5. Концентрационные зависимости $T_m(x)$, $T_a(x)$, $T_d(x)$, а также температуры минимума скорости звука $T_V(x)$ при $0 < x \leq 0.2$.

звука совпадает с T_m [40]. Именно такое поведение демонстрирует зависимость $V_r(T)$ для твердого раствора $0.8 \text{ STO} - 0.2 \text{ BFO}$ (рис. 4). Полученные диэлектрические и акустические данные позволили построить концентрационные зависимости $T_m(x)$, $T_a(x)$, $T_d(x)$, а также температуры минимума скорости звука $T_V(x)$ для со-

ставов с концентрацией феррита висмута $0 < x \leq 0.2$ (рис. 5). Видно, что кривые $T_a(x)$ и $T_m(x)$ расходятся с ростом концентрации феррита висмута, в тоже время кривая $T_a(x)$, при ее аппроксимации, практически пересекается при $x \sim 0.15$ с кривой $T_d(x)$, которая оценочно характеризует концентрационную зависимость температуры Бернса. Это обстоятельство свидетельствует о подавлении AFD-перехода при взаимодействии антиферродисторсионной и релаксорной подсистем при $x \sim 0.15$. Похожая ситуация наблюдалась нами для твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ и достаточно подробно описана в работе [23]. Скорость звука проявляет типичную для релаксоров температурную аномалию $V_L(T)$ с температурой минимума скорости звука, совпадающей с T_m при концентрациях $0.2 \leq x \leq 0.6$ (рис. 4, 6). Дальнейшее увеличение концентрации феррита висмута приводит к возникновению дополнительных особенностей в поведении скорости звука. На рис. 7 представлена зависимость $V_L(T)$ для состава $0.2 \text{ STO} - 0.8 \text{ BFO}$. Кроме минимума, соответствующего релаксорному состоянию, виден слабый минимум, соответствующий, предположительно, AFM-переходу (рис. 8); для сравнения на рис. 8 показана кривая $V_r(T)$ для номинально чистого BFO. Возникновение магнитных свойств было выявлено в системе твердых растворов для $0.7 \leq x \leq 0.9$ по измерениям при комнатной температуре [41]. Для данных составов наблюдались ненасыщенные петли намагниченности в зависимости от магнитного поля и слабая остаточная намагниченность. Кроме того, в этой работе

отмечался переход от centrosymmetric structure ($Pm3m$) к нецентросимметричной структуре ($R3c$) при $x > 0.6$. Пространственная группа ($R3c$) была установлена нами при комнатной температуре, как для ВFO, так и для составов с $x \geq 0.7$. Отсюда можно сделать вывод, что AFM-переход возникает в системе STO–ВFO

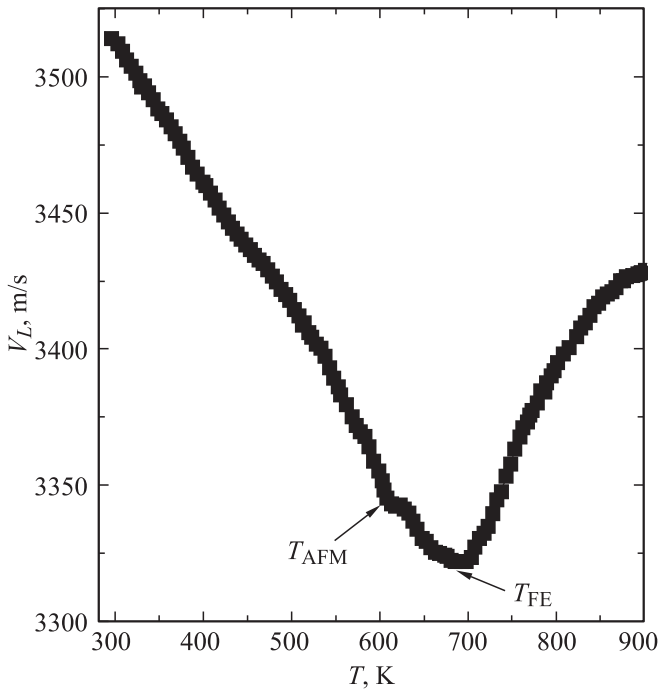


Рис. 7. Температурная зависимость абсолютной скорости продольного звука V_L для твердого раствора 0.2 SrTiO₃–0.8 BiFeO₃.

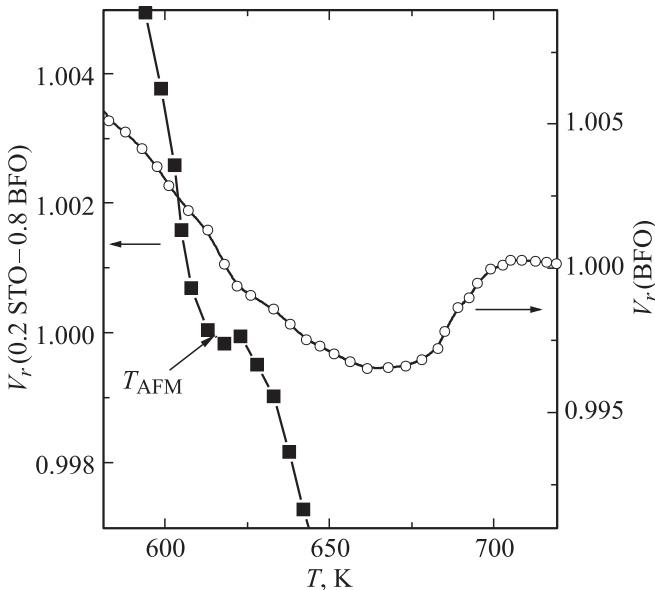


Рис. 8. Аномалии относительной скорости продольного звука V_r для твердого раствора 0.2 SrTiO₃–0.8 BiFeO₃ и для номинально чистого BiFeO₃ в области антиферромагнитного перехода.

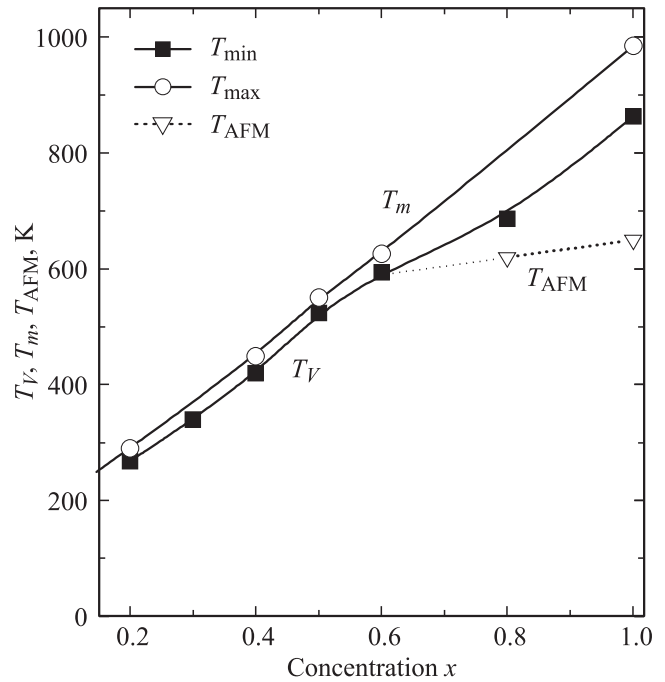


Рис. 9. Зависимости $T_V(x)$, $T_m(x)$ и $T_{AFM}(x)$ от концентрации феррита висмута x ($0.2 \leq x \leq 1$).

при $x > 0.6$. Полученные результаты позволили дополнить часть фазовой диаграммы $(1-x)$ STO– x ВFO ($0 \leq x \leq 0.2$), которая представлена на рис. 5, и построить концентрационные зависимости $T_m(x)$, $T_{AFM}(x)$, а также температуры минимума скорости звука $T_V(x)$ для составов с концентрацией феррита висмута $0.2 \leq x \leq 1$ (рис. 9). Температуры T_V и T_m практически совпадают для $0.2 \leq x \leq 0.6$, что определяет релаксорное состояние, а при $x > 0.6$ возникает AFM-переход. Расхождение кривых $T_m(x)$ и $T_V(x)$, как мы полагаем, свидетельствует о взаимодействии сегнетоэлектрической и магнитных подсистем, сдвигающих температуру аномалии скорости звука в сторону АФМ-перехода, как и в случае релаксора-мультиферроика ферротангалата свинца [42].

4. Заключение

Таким образом, эволюция фазовых переходов с ростом концентрации феррита висмута в системе $(1-x)$ STO– x ВFO приводит к следующим результатам:

1. сосуществованию антиферродисторсионной и релаксорной подсистем при $0 < x \leq 0.1$,
2. подавлению АFD-перехода при $0.1 < x < 0.2$ с сохранением релаксорного состояния при $0.2 \leq x \leq 0.6$,
3. возникновению антиферромагнитной фазы при $x > 0.6$.

Трансформация релаксорного сегнетоэлектрического состояния, которое индуцируется в системе при самых малых концентрациях ВFO, в сегнетоэлектрическую фа-

зу, присущую чистому ВФО, при концентрациях $x > 0.6$ нуждается в более детальном исследовании.

Авторы благодарят В.В. Красовскую и В.А. Янковскую за изготовление и обработку образцов.

Список литературы

- [1] K. Aizu. *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [4] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. *УФН* **137**, 415 (1982).
- [5] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2587 (1995).
- [6] K.A. Muller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [7] M.A. Saifi, L.E. Cross. *Phys. Rev. B* **2**, 677 (1970).
- [8] W. Zhong, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **53**, 5047 (1996).
- [9] H. Hemberger, M. Nicklas, R. Viana, R. Lunkenheimer, A. Loidl, R. Bohmer. *J. Phys. Cond. Matter* **8**, 4673 (1996).
- [10] A. Yamanaka, M. Kataoka, Y. Inaba, K. Inoue, B. Henlen, E. Courtens. *Europhys. Lett.* **50**, 688 (2000).
- [11] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Sirniov, E.A. Tarakanov. *Phys. Rev. B* **52**, 315 (1996).
- [12] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **37**, 2476 (1995).
- [13] R. Wang, Y. Inaguma, M. Itoh. *Mater. Res. Bull.* **36**, 1693 (2001).
- [14] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Е.А. Тараканов. *ФТТ* **39**, 714 (1997).
- [15] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2289 (1984).
- [16] U. Bianchi, J. Dec, W. Kleemann, J.G. Bednorz. *Phys. Rev. B* **51**, 8737 (1995).
- [17] U. Bianchi, W. Kleemann, J.G. Bednorz. *J. Phys. Cond. Matter* **6**, 1229 (1994).
- [18] W. Kleemann, H. Schremmer. *Phys. Rev. B* **40**, 7428 (1989).
- [19] M.E. Guzva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shapligina. *Ferroelectrics* **218**, 93 (1998).
- [20] C. Ang, Z. Yu, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista. *Phys. Rev. B* **57**, 7403 (1998).
- [21] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, R. Kunze, M. Weihnacht, O.E. Kviatkovskii, V.V. Lemanov. *Solid State Commun.* **133**, 421 (2005).
- [22] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguch, Y.J. Shan, T. Nakamura. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3540 (1999).
- [23] E.P. Smirnova, A.V. Sotnikov, O.E. Kvyatkovskii, M. Weihnacht, V.V. Lemanov. *J. Appl. Phys.* **101**, 84117 (2007).
- [24] Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов, С.П. Соловьев, Е.В. Безус, В.В. Иванова, С.А. Федулов, А.Г. Капышев. *Кристаллография* **5**, 620 (1960).
- [25] С.В. Киселев, Р.П. Озеров, Г.С. Жданов. *Докл. АН СССР* **145**, 1255 (1962).
- [26] Yu.F. Popov, A.M. Kadomtsev, G.P. Vorobiev, A.K. Zvezdin. *Ferroelectrics* **162**, 135 (1994).
- [27] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022907 (2007).
- [28] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville1, J.F. Marucco, S. Fusil. *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
- [29] V.V. Shvartsman, W. Kleeman, R. Hanmount, J. Krisel. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2115 (2007).
- [30] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [31] K.Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Okuyama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L647 (2004).
- [32] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Streichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [33] V.R. Palkar, C. Kundaliya Darshan, S.K. Malik, S. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* **69**, 212102 (2004).
- [34] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Viera, Jian Li, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, M. Maglione. *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).
- [35] B. Kundys, A. Maignan, C. Martin. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 112905 (2008).
- [36] H. Naganuma, N. Shimura, J. Miura, H. Shima, S. Yasui, K. Nishida, T. Katoda, T. Iijima, H. Funakubo, S. Okamura. *J. Appl. Phys.* **103**, 314 (2008).
- [37] S.T. Zhang, M.H. Lu, D. Wu, Y.F. Chen, N.B. Ming. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262907 (2005).
- [38] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н. Schmidt, Н.В. Зайцева, М. Weihnacht. *ФТТ* **51**, 2348 (2009).
- [39] D. Vieland, J.F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig. *Phys. Rev. B* **46**, 8013 (1992).
- [40] N.K. Yushin, A.E. Tarakanov, E.P. Smirnova. *Ferroelectrics* **158**, 423 (1994).
- [41] A. Young Kim, Seung Ho Han, Jeong Seog Kim, Chae Cheon. *J. Korean. Cer. Soc.* **48**, 207 (2011).
- [42] E. Smirnova, A. Sotnikov, N.V. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Phys. Lett. A* **374**, 4256 (2010).