

05,06,11

Кристаллическая структура, пьезоэлектрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

© Д.В. Карпинский^{1,2}, И.О. Троянчук¹, А.Л. Желудкевич¹, О.В. Игнатенко¹,
М.В. Силибин², В.В. Сиколенко^{3,4}

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
Москва, Зеленоград, Россия

³ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

⁴ НОЦ „Функциональные наноматериалы“ Балтийского федерального университета им. И. Канта,
Калининград, Россия

E-mail: karpinsky@physics.by

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2016 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры, пьезоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ с составами вблизи морфотропной фазовой границы между ромбоэдрической и орторомбической (Rh–Orh) фазами. Уточнены области существования полярной ромбоэдрической и антиполярной орторомбической фаз, а также эволюция структурных фаз в области фазовой границы. Максимальный пьезоэлектрический сигнал обнаружен для двухфазного состава с доминированием ромбоэдрической фазы, увеличение пьезоотклика связано с уменьшением структурной стабильности образца. Уточнена эволюция магнитных свойств составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в зависимости от концентрации ионов-заместителей, составы с орторомбической фазой являются слабыми ферромагнетиками с остаточной намагниченностью ~ 0.2 emu/g.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф15PM-012, Ф15CO-008) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-58-04009 Бел_мол_а).

1. Введение

В последнее десятилетие материалы на основе феррита висмута привлекают интерес исследователей ввиду наличия большого числа структурных и магнитных фазовых переходов, значительным увеличением пьезоэлектрического сигнала и намагниченности вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) [1–6]. Составы с улучшенными функциональными свойствами являются перспективными материалами для применения в электротехнических устройствах (датчики магнитного поля, пьезоэлектрические актуаторы, устройства, основанные на магнитоэлектрическом взаимодействии и др.). Известно, что химическое замещение ионов висмута и железа является эффективным методом улучшения сегнетоэлектрических и магнитных свойств составов [2,7–9]. Замещение ионов в А-позиции структуры перовскита на редкоземельные ионы приводит к разрушению модулированной магнитной структуры, при этом стабилизируется магнитная структура с неколлинеарным расположением магнитных моментов, что приводит к появлению ненулевой остаточной намагниченности [2,10,11]. Химическое замещение также может приводить к значительному улучшению электромеханических свойств составов [11–13].

Несмотря на существенное количество научных работ, посвященных изучению структуры и свойств составов

на основе феррита висмута, существуют противоречивые данные об их кристаллической структуре вблизи фазовых переходов [3,14–17]. Различные условия синтеза и последующей термической обработки составов, используемые разными авторами, приводят к тому, что синтезированные составы характеризуются различной степенью фазовой чистоты, стехиометрии, разным типом структурных искажений. Имеющиеся сведения о структуре составов не позволяют однозначно определить области структурной стабильности однофазного состояния, ответить на вопрос о существовании промежуточных структурных фаз (bridge-phases), а также четко определить концентрационные и температурные интервалы двухфазного структурного состояния. Указанные факторы значительно затрудняют интерпретацию свойств составов вблизи фазовых переходов.

Известно, что структурная симметрия твердых растворов феррита висмута, замещенного редкоземельными ионами вблизи морфотропной фазовой границы (Rh–Orh), существенно зависит от типа ионов-заместителей. Замещение ионов висмута на ионы лантана приводит к формированию антиполярной орторомбической структуры с несоразмерно модулированной структурой, при этом область структурной двухфазности при комнатной температуре находится в концентрационном интервале $x = 0.16–0.4$ [2,18,19]. Химическое замещение редкоземельными ионами с мень-

шими ионными радиусами приводит к сужению области структурной двухфазности, причем для составов, в которых ионный радиус ионов-заместителей меньше данного параметра для иона Nd^{3+} антиполярная орторомбическая фаза составов характеризуется отсутствием учетверения с-параметра элементарной ячейки, также отсутствует несоразмерная модуляция кристаллической структуры. Следует отметить, что магнитная структура составов также в значительной степени зависит от типа и концентрации ионов-заместителей, при этом резкое увеличение остаточной намагниченности наблюдается вблизи концентрационного структурного перехода Rh–Orh [2].

Замещение ионов висмута ионами редкоземельных элементов (Pr–Sm) приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, при уменьшении объема ячейки до некоторого критического значения ($\sim 61.5 \text{ \AA}$ согласно работе [12]) происходит структурное превращение в антиполярную орторомбическую фазу. Наряду с размерным эффектом фазовый переход в значительной степени обусловлен характером химической связи и локальными структурными искажениями, вызванными различными ионами-заместителями. Среди твердых растворов феррита висмута, замещенных редкоземельными ионами, значительный интерес представляют составы с замещением ионами самария. Малый ионный радиус ионов самария способствует тому, что область двухфазного структурного состояния ромбоэдр-орторомб при комнатной температуре сужается до 3–5% согласно [12,19], что обуславливает снижение структурной стабильности составов при внешних воздействиях (электрическое и магнитное поле, давление и др.). Проведение подобных структурных исследований представляет существенный практический интерес, так как улучшение физических свойств составов связано с уменьшением структурной стабильности составов вблизи морфотропной фазовой границы [2,9,20,21].

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллической структуры твердых растворов феррита висмута, замещенного ионами самария, с составами вблизи концентрационного фазового перехода (Rh–Orh), определена эволюция электромеханических и магнитных свойств составов в зависимости от концентрации ионов-заместителей. Обсуждены причины увеличения пьезоэлектрического отклика и остаточной намагниченности составов в области структурной фазовой границы.

2. Экспериментальная часть

Синтез керамических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались оксиды Bi_2O_3 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 . Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивалась в течение 30 min в планетарной мельнице

RETSCH. Температура синтеза составов изменялась в диапазоне 870–1050°C (температура синтеза увеличивалась с увеличением содержания самария), после синтеза образцы закаливались при комнатной температуре. Содержание кислорода составов определялось методом термогравиметрического анализа путем определения потери массы при восстановлении до простых оксидов. В результате исследования было установлено, что содержание кислорода в полученных образцах близко к стехиометрическому составу и соответствует химической формуле $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометрах Rigaku D/MAX-B и ДРОН-3М с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Анализ дифракционных данных проводилась методом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [22]. Исследование магнитных свойств проводилось с помощью вибрационного магнетометра Cryogenic Ltd.

Электромеханические свойства составов исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) с использованием коммерческой установки NTEGRA Prima (NT-MDT). Измерения выполнялись при приложении переменного напряжения с амплитудой 5 V и частотой 100 kHz. Для получения достоверных данных, характеризующих объемные свойства образцов, СМП-измерения проводились в нескольких точках на поверхности образцов, результаты усреднялись. Зависимость величины деформации от постоянного напряжения $d_{33}^{\text{eff}}(V)$ измерялась в импульсном режиме [23]. Измерительная установка была предварительно откалибрована с использованием коммерческих пленок ЦТС (52/48) (Inostek).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура. Кристаллическая структура составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ была исследована методом рентгенографии. Данные структурных исследований полученные при комнатной температуре согласуются с результатами исследований изложенными в работе [12], однако противоречат структурным данным, опубликованным в работе [15]. Дифракционные данные, полученные для составов с концентрацией ионов-заместителей $x \leq 0.1$, успешно описаны в модели однофазной кристаллической структуры с ромбоэдрическим типом искажения элементарной ячейки, аналогичным исходному соединению BiFeO_3 . Рентгенограмма состава с $x = 0.11$ также успешно описывается в предположении однофазной ромбоэдрической структуры, однако вблизи углов $2\Theta = 17.5$ и 32.9° наблюдается незначительное поднятие фона рентгенограммы, что свидетельствует о формировании новой структурной фазы с объемной долей менее 3–5% (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к стабилизации новой фазы, которая успешно описывается с использованием орторомбического типа элементарной

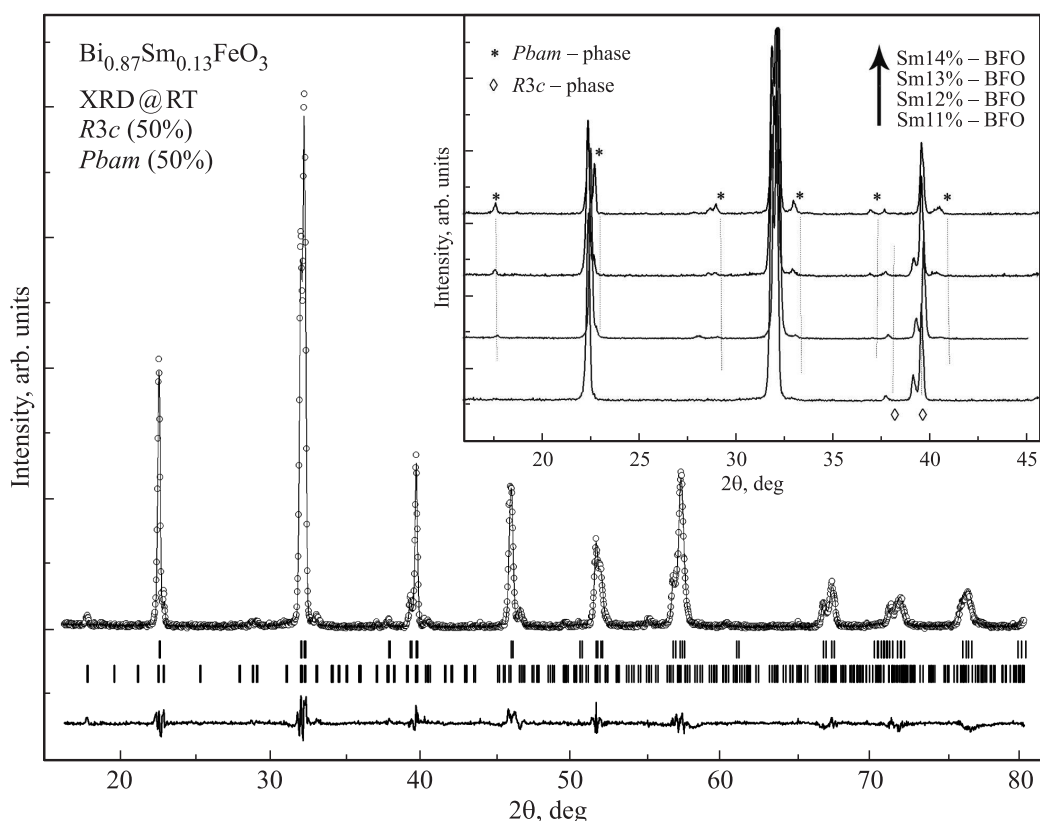


Рис. 1. Рентгенограмма состава Bi_{0.87}Sm_{0.13}FeO₃, полученная при комнатной температуре (экспериментальные данные — кружки, рассчитанные — сплошная линия). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (верхний ряд — ромбоэдрическая фаза, нижний — антиполярная орторомбическая). На вставке показана эволюция структурных рефлексов, характерных для ромбоэдрической либо для орторомбической фаз при изменении концентрации ионов самария.

ячейки (простр. группа Pbam). Следует отметить, что структурные параметры ромбоэдрической фазы вблизи концентрационного перехода практически совпадают с параметрами ромбоэдрической фазы, вычисленными для

составов с замещением ионами лантана и празеодима вблизи аналогичного структурного перехода [18,24] (таблица). Увеличение концентрации ионов самария приводит к последовательному увеличению доли ортором-

Параметры кристаллической структуры, вычисленные для составов Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ($x = 0.11-0.14$) на основе рентгенографических данных при комнатной температуре (для ромбоэдрической фазы приведены координаты ионов)

Состав	Простр. группа (доля фазы)	Структурные параметры (в т.ч. координаты ионов, объем элементарной ячейки)	
Bi _{0.89} Sm _{0.11} FeO ₃	R3c (100%)	$a = 5.5659 \text{ \AA}; c = 13.7804 \text{ \AA};$	Vol: 369.71 Å ³ (61.62 Å ³)
		Bi(Sm)/Fe: 6a (0;0;0)/6a (0;0;0.2208) O: 18b (0.4591; 0.0179; 0.9519)	
Bi _{0.88} Sm _{0.12} FeO ₃	R3c (80%)	$a = 5.5632 \text{ \AA}; c = 13.7802 \text{ \AA};$	Vol: 369.34 Å ³ (61.55 Å ³)
	Pbam (20%)	$a = 5.6152 \text{ \AA}; b = 11.1829 \text{ \AA}; c = 7.8231 \text{ \AA};$	Vol: 491.25 Å ³ (61.41 Å ³)
Bi _{0.87} Sm _{0.13} FeO ₃	R3c (50%)	$a = 5.5609 \text{ \AA}; c = 13.7773 \text{ \AA};$	Vol: 368.96 Å ³ (61.49 Å ³)
	Pbam (50%)	$a = 5.5991 \text{ \AA}; b = 11.2148 \text{ \AA}; c = 7.8088 \text{ \AA};$	Vol: 490.33 Å ³ (61.29 Å ³)
Bi _{0.86} Sm _{0.14} FeO ₃	Pbam (100%)	$a = 5.5844 \text{ \AA}; b = 11.2109 \text{ \AA}; c = 7.7934 \text{ \AA}$	Vol: 487.92 Å ³ (60.99 Å ³)

бической фазы, кристаллическая структура состава с концентрацией $x = 0.14$ успешно описывается с использованием однофазной модели с орторомбической структурой. Однако тщательный анализ дифрактограммы указывает на некоторую асимметрию рефлексов (120) и (240) (22.5 и 45.9° соответственно), что наиболее вероятно обусловлено незначительным ($< 3-5\%$) вкладом ромбоэдрической фазы. Уточнение рентгенограммы состава $x = 0.14$ с использованием двухфазной структурной модели действительно приводит к улучшению факторов достоверности. Следует отметить, что анализ рентгенограммы состава $x = 0.15$ показал отсутствие ромбоэдрической фазы, и структура состава является однофазной орторомбической, что предполагает антиполярный характер смещения ионов, находящихся в А- и В-позициях структуры перовскита.

Анализ вычисленных структурных параметров составов позволил уточнить эволюцию структурных фаз в области морфотропной фазовой границы для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Параметры элементарной ячейки ромбоэдрической фазы незначительно уменьшаются с увеличением концентрации ионов-заместителей, уменьшение структурных параметров орторомбической фазы при этом происходит значительно быстрее. Следует отметить, что приведенный объем элементарной ячейки орторомбической фазы меньше соответствующего объема ромбоэдрической фазы, при этом разность объемов указанных фаз увеличивается с ростом концентрации ионов самария (таблица).

Структурные данные предполагают, что фазовое расслоение обусловлено формированием областей с незначительным (менее 1%) различием в концентрации ионов самария и висмута. Области с большим содержанием ионов самария характеризуются орторомбическим типом искажения элементарной ячейки. Замещение ионами самария способствует увеличению разности в содержании ионов самария и висмута в различных областях, при этом структурное состояние составов становится метастабильным. Следует отметить, что фазовое расслоение составов носит внутренний характер, а наблюдаемая „химическая неоднородность“ вырождается при увеличении температуры, и структура составов становится однофазной [4,24]. Известно, что условия синтеза, а также последующей температурной обработки составов, оказывают существенное влияние на интервалы температурной и концентрационной стабильности однофазного структурного состояния, а также на ширину морфотропной фазовой границы [12,25,26]. Авторы работы полагают, что указанные параметры синтеза и последующей обработки составов являются оптимальными для получения однофазных составов и сужения области сосуществования двух структурных фаз. Проведенные рентгенографические исследования, а также предварительные результаты структурных исследований, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, не выявили наличия промежуточных фаз, а

также фаз со структурной симметрией, отличной от указанных выше.

3.2. Пьезоэлектрические свойства. Анализ рентгенограмм позволяет проследить изменение параметров кристаллической структуры ромбоэдрической и орторомбической фаз, а также соотношение данных фаз в процессе перехода из ромбоэдрической в орторомбическую структуру. Следует отметить, что ромбоэдрическая фаза характеризуется отсутствием центра симметрии и является пьезоэлектрически активной, при этом орторомбическая фаза характеризуется антиполярным смещением ионов находящихся в А- и В-позициях структуры перовскита, что исключает наличие пьезоэлектрического отклика.

Известно, что наибольший вклад в пьезоэлектрический отклик обуславливает полярное смещение ионов висмута (самария) вдоль (001) направления ромбоэдрической ячейки [5], а вычисленные координаты ионов позволяют оценить величину данного смещения. Следует отметить, что указанные параметры, рассчитанные для составов с полярной ромбоэдрической фазы, отличаются незначительно (менее 1%). Полученные для данных составов петли пьезоэлектрического гистерезиса представлены на рис. 2. Величина пьезоэлектрического сигнала, полученного для состава $x = 0.11$ сопоставима с пьезооткликом, полученным для исходного соединения BiFeO_3 [12], однако пьезосигнал, зарегистрированный для состава $x = 0.12$, существенно отличается (остаточная поляризация для данного состава более чем на 50% превышает указанный параметр для состава с однофазной кристаллической структурой). Измерения пьезосигнала проводилось в нескольких точках на поверхности составов, а представленные данные представляют усредненный результат, что позволяет анализировать эволюцию пьезоэлектрических свойств составов вблизи фазовой границы.

Структурные данные свидетельствуют о том, что увеличение пьезосигнала, обнаруженное для состава с $x = 0.12$, не связано с изменением величины полярного смещения ионов висмута и кислорода, при этом данный состав характеризуется присутствием пьезоэлектрически нейтральной орторомбической фазы, что должно уменьшать результирующий пьезоэлектрический сигнал. В работах [1,14] предложена модель индуцированного перехода из антиполярной орторомбической в полярную ромбоэдрическую фазу под воздействием внешнего электрического поля, что должно существенно изменять результирующий пьезосигнал в составах с двухфазной кристаллической структурой. Однако в полученных нами данных мы не обнаружили признаков такого перехода, а принимая во внимание величины основных энергетических состояний ромбоэдрической и орторомбической фаз [6] данный переход является крайне маловероятным в керамических образцах.

Данные пьезосиловой микроскопии, полученные для состава $x = 0.13$, который характеризуется значитель-

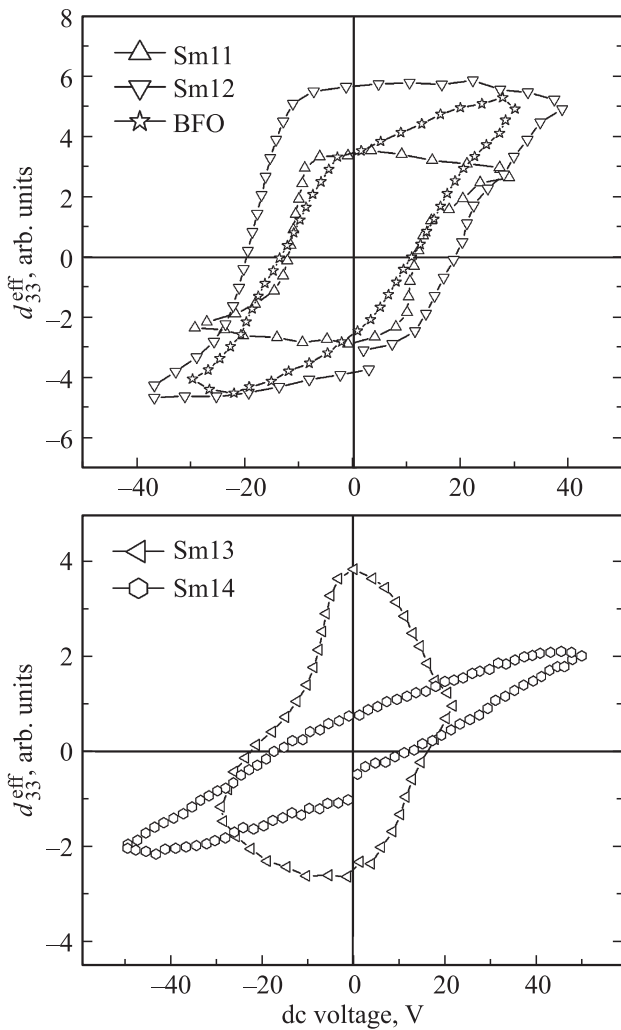


Рис. 2. Петли локального пьезоэлектрического гистерезиса, приведенные на равновеликой шкале, для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14$).

ным содержанием орторомбической фазы, демонстрируют значительное уменьшение пьезоэлектрического сигнала, при этом форма петли пьезоэлектрического гистерезиса указывает на существенную электрическую проводимость состава, что способствует скоплению заряда на поверхности образца и формированию экранирующего поля. Данные силовой микроскопии пьезоотклика, полученные для состава $x = 0.14$, представляют собой практически линейную зависимость пьезосигнала от приложенного напряжения, что хорошо согласуется с результатами структурных исследований, проведенных методом рентгенографии.

Наиболее вероятно увеличение пьезоэлектрического сигнала, наблюдаемое для состава с $x = 0.12$ с доминирующей полярной ромбоэдрической фазой, связано с его высокой структурной нестабильностью вблизи морфотропной фазовой границы. Данный сценарий предполагает значительное количество структурных дефектов (в качестве которых могут выступать локальные вариации

химического состава), что обуславливает более высокую подвижность доменных стенок и как результат больший пьезоэлектрический отклик при том же прикладываемом напряжении.

3.3. Магнитные свойства. Известно, что магнитная структура исходного соединения BiFeO_3 и составов $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ с уровнем замещения менее 15% для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ [2,3,11,12], менее 12% для $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ [24,27] является пространственно-модулированной антиферромагнитной G -типа. Дальнейшее замещение ионов висмута редкоземельными элементами приводит к разрушению пространственно-модулированной спиновой структуры и уменьшает величину критического поля, индуцирующего метамагнитный переход.

Полевая зависимость состава с $x = 0.1$, измеренная при комнатной температуре (рис. 3, вставка) демонстрирует изменение зависимости намагниченности вследствие метамагнитного перехода в поле ~ 5 Т. Увеличение концентрации ионов-заместителей до $x = 0.13$ приводит к снижению величины внешнего магнитного поля, индуцирующего метамагнитный переход, до 0 Т. Следует отметить, что для состава с $x = 0.13$ доля орторомбической и ромбоэдрических фаз практически совпадают. Остаточная намагниченность достигает наибольшего значения (~ 0.2 emu/g) при уровне замещения $x = 0.14$ и практически не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации ионов самария.

Результаты исследований намагниченности и рентгеноструктурные данные свидетельствуют о взаимосвязи кристаллической и магнитной структуры составов. Анализ изменения намагниченности в зависимости от соотношения ромбоэдрической и орторомбической фаз позволяет определить магнитную структуру каждой из указанных фаз. Следует отметить, что взаимосвязь между типом структурных искажений и магнитными

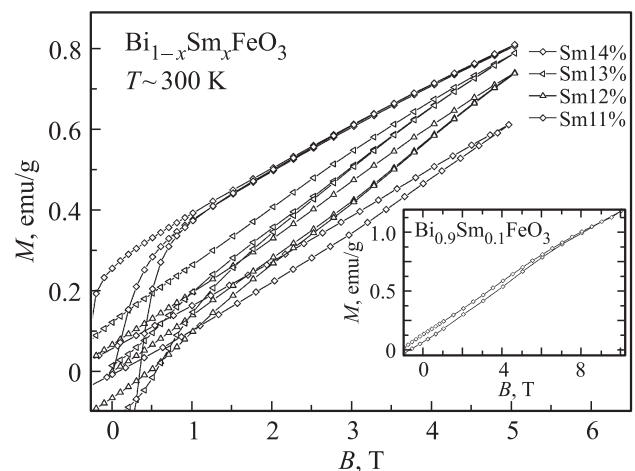


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.11, 0.12, 0.13, 0.14$), полученные при комнатной температуре. На вставке показана полевая зависимость намагниченности для состава $x = 0.1$.

свойствами наблюдалась в твердых растворах феррита висмута с замещением другими редкоземельными ионами [7,12,24]. В составах с замещением лантаном и празеодимом анализ магнитной структуры был проведен с использованием феномена структурной релаксации составов после их нагрева до температуры $\sim 600^\circ\text{C}$. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что релаксация структуры составов с замещением ионами самария происходит значительно быстрее (менее одного часа после отжига при $T \sim 600^\circ\text{C}$), что не позволяет провести подобный анализ. Однако на основании имеющихся данных можно предположить, что пространственно-модулированная спиновая структура с нулевым результирующим магнитным моментом характерна только для составов с ромбоэдрическим типом искажения элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к увеличению доли орторомбической фазы, в которой магнитная структура характеризуется ненулевым спонтанным магнитным моментом. Дальнейшее увеличение концентрации ионов самария не приводит к увеличению остаточной намагниченности, а магнитные свойства составов характерны для ортоферритов с антиферромагнитной структурой *G*-типа. Таким образом, структурный фазовый переход в орторомбическую фазу приводит к разрушению модулированной магнитной структуры, магнитные свойства составов характерны для магнитной структуры с антиферромагнитным упорядочением, при этом слабая ферромагнитная компонента вероятно обусловлена анизотропным обменным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория.

4. Заключение

Проведены исследования кристаллической структуры, пьезоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ вблизи концентрационного фазового перехода (Rh–Orh). На основании рентгеноструктурных данных определена область сосуществования структурных фаз, определена эволюция структурных фаз в области морфотропной фазовой границы. Максимальный пьезоэлектрический сигнал обнаружен для состава $x = 0.12$ с двухфазной структурой с доминированием ромбоэдрической фазы. Увеличение пьезоотклика вероятно обусловлено внешними факторами (возрастание подвижности доменных стенок образца и т.п.), что характерно для составов с метастабильным структурным состоянием. Замещение ионами самария приводит к разрушению модулированной магнитной структуры и появлению ненулевой остаточной намагниченности. Составы с концентрацией $x \geq 0.14$ характеризуются остаточной намагниченностью, характерной для слабых ферромагнетиков ($\sim 0.2 \text{ emu/g}$), что может объясняться анизотропным обменным взаимодействием типа Дзялошинского–Мория.

Список литературы

- [1] D. Arnold. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **62**, 62 (2015).
- [2] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, G.N. Kakazei, J.P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. Phys. Rev. B **83**, 054 109 (2011).
- [3] G. Le Bras, P. Bonville, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot. Physica B **406**, 1492 (2011).
- [4] I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R.I. Smith, I.M. Reaney. Chem. Mater. **23**, 2166 (2011).
- [5] G. Catalan, J.F. Scott. Adv. Mater. **21**, 2463 (2009).
- [6] D. Kan, L. Palova, V. Anbusathaiyah, C.J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K.M. Rabe, I. Takeuchi. Adv. Funct. Mater. **20**, 1108 (2010).
- [7] I. Levin, S. Karimi, V. Provenzano, C.L. Dennis, H. Wu, T.P. Comyn, T.J. Stevenson, R.I. Smith, I.M. Reaney. Phys. Rev. B **81**, 020 103 (2010).
- [8] A. Perejon, P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, J. Romero de Paz, R. Saez-Puche, N. Maso, A.R. West. J. Mater. Chem. C **2**, 8398 (2014).
- [9] D. Damjanovic. Appl. Phys. Lett. **97**, 062 906 (2010).
- [10] A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. Phase Transitions **79**, 1019 (2006).
- [11] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantytskaja, G.M. Chobot, V.V. Sikolenko, V. Efimov, M. Tovar. Phys. Solid State **56**, 701 (2014).
- [12] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, O.S. Mantytskaya, N.V. Tereshko, V.N. Shut, J. Am. Ceram. Soc. **94**, 4502 (2011).
- [13] H.J. Liu, C.W. Liang, W.I. Liang, H.J. Chen, J.C. Yang, C.Y. Peng, G.F. Wang, F.N. Chu, Y.C. Chen, H.Y. Lee, L. Chang, S.J. Lin, Y.H. Chu. Phys. Rev. B **85**, 014 104 (2012).
- [14] M. Ahart, M. Somayazulu, R.E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H.-K. Mao, R.J. Hemley, Y. Ren, P. Liemann, Z. Wu. Nature **451**, 545 (2008).
- [15] N.V.T. Minh, Dao Viet. J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. **19**, 247 (2010).
- [16] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, Z.G. Liu. Appl. Phys. Lett. **89**, 052 905 (2006).
- [17] X. Chen, G. Hu, W. Wu, C. Yang, X. Wang. J. Am. Ceram. Soc. **93**, 948 (2010).
- [18] D.A. Rusakov, A.M. Abakumov, K. Yamaura, A.A. Belik, G. Van Tendeloo, E. Takayama-Muromachi. Chem. Mater. **23**, 285 (2010).
- [19] S. Karimi, I. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, I. Sterianou. J. Mater. Sci. **44**, 5102 (2009).
- [20] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, J.V. Vidal, N.A. Sobolev, A.L. Kholkin. Solid State Commun. **151**, 536 (2011).
- [21] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, V. Efimov, A.L. Kholkin. J. Appl. Phys. **113**, 187 218 (2013).
- [22] J. Rodríguez-Carvajal. Physica B **192**, 55 (1993).
- [23] N. Balke, I.K. Bdikin, S.V. Kalinin, A.L. Kholkin. J. Amer. Ceram. Soc. **92**, 1629 (2009).
- [24] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, E. Efimova, V.Y. Shur, A.L. Kholkin. J. Am. Ceram. Soc. **97**, 2631 (2014).
- [25] A.G. Khachatryan. Philos. Mag. **90**, 37 (2010).
- [26] K. Sen, K. Singh, A. Gautam, M. Singh. Ceram. Int. **38**, 243 (2012).
- [27] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, J.A. Paixao. J. Mater. Sci. **47**, 1578 (2012).