

06,05

Ас-электропроводность керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка

© С.А. Садыков¹, Д.К. Палчаев^{1,2}, Ж.Х. Мурлиева^{1,3}, Н.М.-Р. Алиханов¹,
М.Х. Рабаданов¹, С.Х. Гаджимагомедов¹, С.Н. Каллаев⁴

¹ Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

² Южный федеральный университет (филиал),
Махачкала, Россия

³ Дагестанский государственный университет народного хозяйства,
Махачкала, Россия

⁴ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: ssadyk@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2017 г.
В окончательной редакции 7 марта 2017 г.)

Исследованы структура и электрические свойства керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка. Нанопорошок был синтезирован сжиганием нитраторганического прекурсора. Ас-электропроводность измерялась в частотном диапазоне 1 kHz–10 MHz в интервале температур 25–500 °C. Установлено, что температурные коэффициенты проводимости выше и ниже $\sim 350^\circ\text{C}$ существенно различаются как на переменном, так и на постоянном токе. Частотная зависимость проводимости подчиняется степенному закону Джоншера $\sigma \sim \omega^s$, где $s < 1$. Интерпретация такого поведения дана в рамках модели коррелированных барьерных прыжков носителей заряда. Предполагается, что прыжковый механизм реализуется между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в зернах керамики. Обсуждается также роль кислородных вакансий в проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных заданий № 3.5982.2017/БЧ, 16.1103.2014/К и проекта РНФ № 15-19-10049.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44845.023

1. Введение

Мультиферроики продолжают оставаться в центре внимания исследователей как материалы, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами. В настоящее время наиболее изученным среди них является феррит висмута BiFeO_3 (BFO) с экстремально высокими температурами антиферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений (температура Нееля $T_N = 370^\circ\text{C}$, температура Кюри $T_C = 830^\circ\text{C}$ [1]). Уникальные природные свойства BFO и материалов на его основе открывают широкие перспективы их применения в различных магнитоэлектрических устройствах, работающих при комнатной температуре. Существенным недостатком этих материалов является высокая электропроводность, которая затрудняет развертывание петли гистерезиса и поляризацию, что снижает вклад сегнетоэлектрической фазы в линейный магнитоэлектрический эффект [1,2].

Структурные, диэлектрические, тепловые и магнитные свойства BFO довольно широко изучены, в то же время исследованиям ас-проводимости не уделено должного внимания. Установлено, что электропроводность мультиферроиков увеличивается с ростом температуры и частоты. Однако по-прежнему нет ясного понимания

природы высоких электрических потерь в этих материалах. Это связано с неизбежным образованием различного рода дефектов структуры керамики на основе феррита висмута при ее спекании. Высокую электропроводность BFO авторы [3–7] связывают с транспортом кислородных вакансий. Другие [8,9] причиной аномалии считают присутствие сопутствующих фаз, таких как $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (силленит), Bi_2O_3 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Диэлектрический отклик и электропроводность керамики BFO существенно зависят также от условий ее термообработки [10–12], размеров зерен и контактов на межзеренных границах [4,13–17].

Проблема высокой электропроводности сохраняется для BFO во всех возможных формах (порошки, керамика, пленки) из-за содержания побочных фаз, возникающих при их синтезе и получении. Для получения высокорезистивных материалов предпринимались попытки легирования BFO различными редкоземельными элементами и ионами переходных металлов, а также создания на его основе твердых растворов с другими перовскитами ABO_3 . Однако эти методы не снижают [2,12] эффекта возникновения дополнительных фаз.

Таким образом, наличие в BFO паразитных фаз, в том числе рентгеноаморфных, кислородных вакансий, дефектных центров и их трансформации с изменением

температуры не позволяют однозначно судить о причинах, приводящих к высоким значениям электропроводности. Очевидно, что для получения материалов на основе ВФО с высокими резистивными свойствами в широкой области температур и частот требуются дальнейшие исследования.

2. Характеристика образцов и методы исследования

Объектами исследования являлись керамические образцы, полученные из нанопорошка ВФО. Нанопорошок был синтезирован методом сжигания нитраторганического прекурсора, полученного выпариванием смеси эквимольных водных растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с глицином. Согласно фазовому анализу (дифрактометр Panalytical Empyrian series 2, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение), исходный порошок (рис. 1, *a*) содержал рентгеноаморфную фазу в количестве $\sim 6\%$. В результате термической обработки этого порошка в течение получаса при температуре 600°C количество этой фазы снижалось до $\sim 4\%$ (рис. 1, *b*). Средние размеры частиц, оцененные из дифрактограмм по формуле Шеррера, составляли примерно 40 nm для исходного порошка и 50 nm после его термообработки.

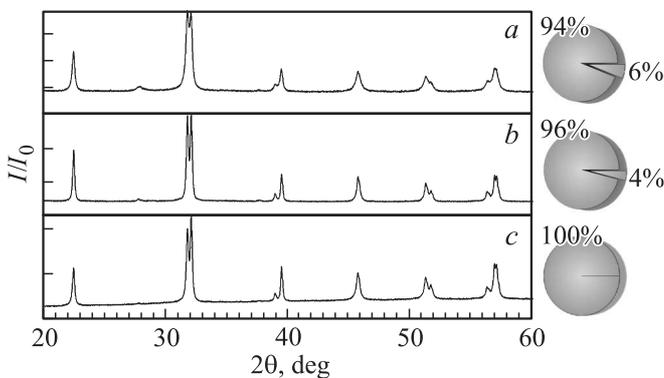


Рис. 1. Дифрактограммы исходного нанопорошка ВФО (*a*), термообработанного при 600°C нанопорошка (*b*) и керамики (*c*).

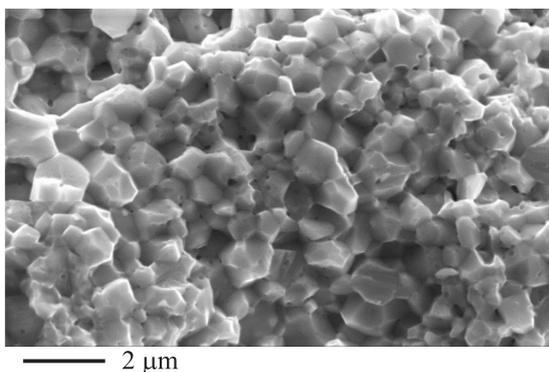


Рис. 2. Морфология поверхности керамики ВФО.

Керамика была получена методом искрового плазменного спекания нанопорошка при температурах выше 600°C на воздухе в графитовой пресс-форме. Рентгенограмма этой керамики приведена на рис. 1, *c*. Как видно, количество побочной фазы снизилось до предела ее оценки методом дифракционного анализа. Морфология поверхности скола керамики (рис. 2) свидетельствует о достаточно высокой плотности упаковки зерен, ее плотность ($\sim 7.6\text{ g/cm}^3$) близка к теоретическому значению.

Активная проводимость G исследовалась в частотном диапазоне $1\text{ kHz} - 10\text{ MHz}$ с использованием измерителя LCR-78110G фирмы „Good Will Instrument, Co“ в интервале температур $25 - 500^\circ\text{C}$. Образцы имели форму плоского конденсатора толщиной $\sim 1\text{ mm}$ и диаметром $\sim 4\text{ mm}$ с контактами из серебросодержащей пасты.

3. Результаты измерений и обсуждение

Температурные и частотные зависимости ac -проводимости σ_{ac} исследованного образца, представленные на рис. 3, *a* и *b*, имеют различный характер в разных температурных и частотных диапазонах. Для наглядности зависимости $\sigma_{\text{ac}}(T)$ на рис. 3, *a* представлены в ограниченном интервале частот и температур, где наблюдается anomalous поведение проводимости.

Как видно из рис. 3, *a*, на зависимости $\sigma_{\text{ac}}(T)$ выделяются две области с граничной температурой $\sim 350^\circ\text{C}$, где существенно различаются температурные коэффициенты проводимости. Смена характера температурной зависимости проводимости вблизи $\sim 350^\circ\text{C}$ наблюдается как на переменном, так и на постоянном токе (см. вставку на рис. 3, *a*). Исследования dc -проводимости, проведенные стандартным четырехзондовым методом, показали, что при комнатной температуре σ_{dc} составляет примерно $0.82 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с низкотемпературными ($< 350^\circ\text{C}$) данными для σ_{ac} ($1.14 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), что подтверждает правомерность идентификации ее как проводимости на постоянном токе при частотах $< 100\text{ kHz}$. При более высоких частотах проводимость описывается степенной функцией $\sigma \sim \omega^s$. Таким образом, приведенные на рис. 3, *a* данные по σ_{ac} , указывают на изменение величины вклада термоактивационных механизмов проводимости выше $\sim 350^\circ\text{C}$ с изменением как температуры (рис. 3, *a*), так и частоты (рис. 3, *b*). Резкое возрастание проводимости при $T > 350^\circ\text{C}$ ограничивает температурный диапазон практических приложений керамики ВФО.

Выше температуры $\sim 350^\circ\text{C}$ в области промежуточных частот ($< 1\text{ MHz}$) наблюдается частотная дисперсия проводимости, которая усиливается с ростом частоты. При высоких частотах ($> 1\text{ MHz}$) меняется характер температурной зависимости проводимости: при некоторой температуре T^* проводимость проходит через максимум, причем с ростом частоты T^* смещается в сторону низких температур. В интервале частот $1 - 10\text{ MHz}$

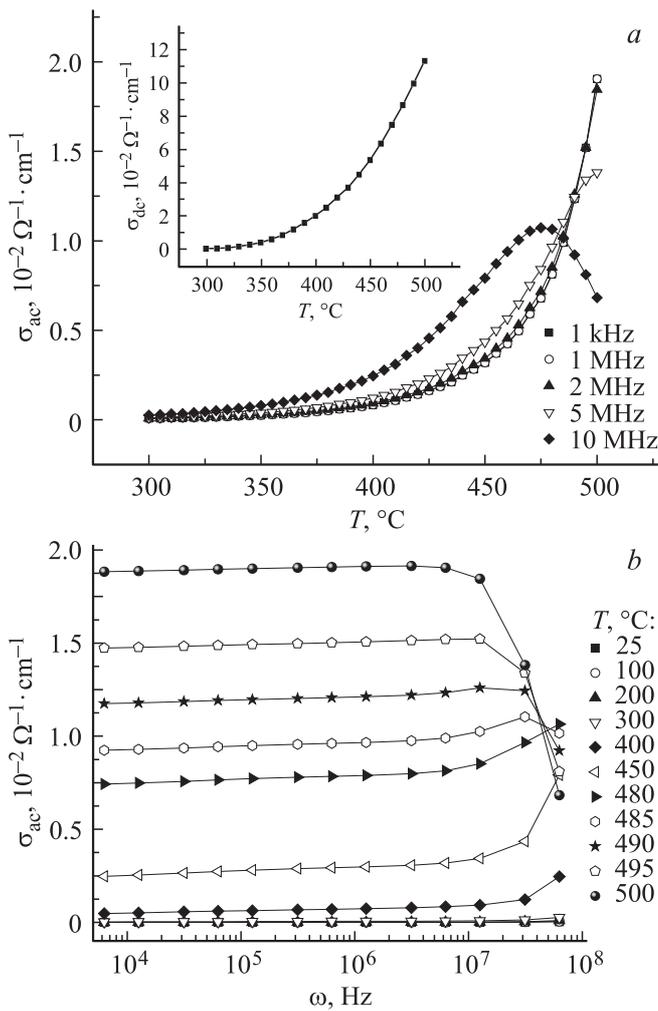
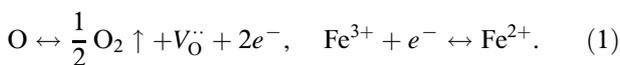


Рис. 3. Температурная (а) и частотная (b) зависимости проводимости σ_{ac} керамики BFO . На вставке — температурная зависимость σ_{dc} .

среднее значение критической температуры T^* составляет $\sim 480^\circ\text{C}$. Отметим, что на изменение характера зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$ на частоте 2 МГц указывается также в работах [12,18].

Одним из факторов, существенно влияющих на температурную зависимость электропроводности BFO , является нестехиометрия состава по кислороду [7,17]. Концентрация ионов железа Fe^{2+} увеличивается с ростом температуры согласно следующей окислительно-восстановительной реакции [17]:



Образование вакансий кислорода сопровождается появлением свободных электронов, что позволяет рассматривать керамику BFO как полупроводник n -типа.

Дифференциальный термический анализ наночастиц магнетита (Fe_3O_4) показал [19], что окисление ионов железа ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) начинается со $\sim 150^\circ\text{C}$, достигает

максимума при 240°C и продолжается до $\sim 350^\circ\text{C}$. Исходя из этих соображений можно предположить, что перескоки электронов проводимости между $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в узлах октаэдров решетки BFO , которые участвуют в изменении окисления ионов железа, приводят к нежелательному росту проводимости выше 350°C .

Температурная активация кислородных вакансий в перовскитных структурах приводит к дополнительному вкладу в проводимость, связанному с подвижностью кислородных вакансий. Как показано, например, в [20], в кристалле SrTiO_3 , легированном Bi , энергия активации и подвижность кислородных вакансий при 240°C достигают 1.093 eV и $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ соответственно.

Для объяснения результатов измерений электропроводности предлагаются различные прыжковые механизмы переноса носителей заряда. Частотные зависимости проводимости в неупорядоченных структурах, как правило, описываются степенным законом Джоншера [21]

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s, \quad (2)$$

где $\sigma(0)$ — не зависящая от частоты проводимость (может быть идентифицирована как проводимость на постоянном токе σ_{dc}), ω — круговая частота $2\pi\nu$, A и s — коэффициенты, зависящие от температуры и частоты. Степенная частотная зависимость $\sigma(\omega)$ указывает на прыжковый характер проводимости в этих системах. Значение s определяет тип движения носителей заряда (трансляционный или локализованный). Принято считать, что если $s < 1$, то движение поступательное, а при $s > 1$ движение локализовано [15,16]. По тенденции температурной зависимости показателя s предсказываются различные механизмы прыжковой проводимости.

Величину частотного показателя s в (2) можно вычислить из наклона кривых зависимости $\ln \sigma_{ac}$ от $\ln \omega$. Однако, как видно из рис. 4, а, линейность этой зависимости в области частот выше $\sim 1 \text{ MHz}$ нарушается. Аппроксимация экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, выражением (2) невозможна, особенно в области высоких частот. Поэтому, так же как и в [22], для аппроксимации результатов нами была использована двойная степенная зависимость

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^{s_1} + B\omega^{s_2}, \quad (3)$$

где B и s_2 — коэффициенты, зависящие также от температуры и частоты. В (3) составляющая проводимости $B\omega^{s_2}$ соответствует частотам выше 1 МГц.

Из рис. 4, b видно, что значения частотных показателей s_1 и s_2 уменьшаются с ростом температуры. В интервале частот 100 кГц–1 МГц s_1 уменьшается от 0.78 при 25°C до 0.14 при 300°C и до крайне низкого значения 0.04 при температурах выше 400°C . Условие $s_1 \rightarrow 0$ при высоких температурах указывает на то, что в области низких и средних частот доминирует dc -проводимость, удовлетворяющая уравнению (2). Показатель s_2 при комнатных температурах оказывается

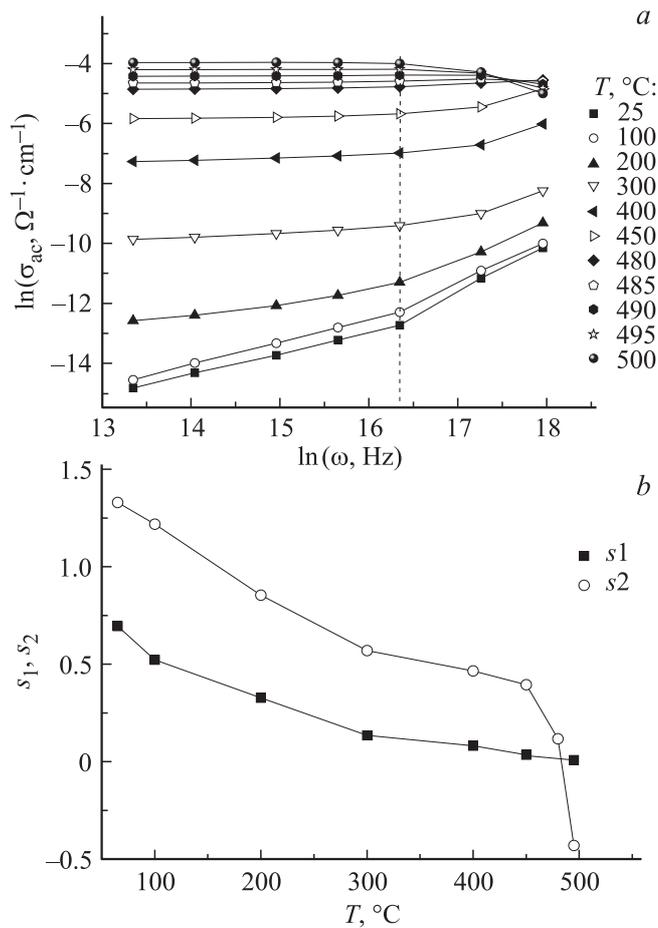


Рис. 4. Кривые зависимостей $\ln \sigma_{ac}$ от $\ln \omega$ (a) и частотных показателей s_1 и s_2 от температуры (b). Штриховой линией обозначена частота 2 MHz.

больше единицы, однако, так же как и s_1 , убывает с температурой. При температурах выше 200 °C s_2 становится меньше единицы. В диапазоне температур 300–480 °C значения показателя s_2 уменьшаются от 0.57 до 0.12, а выше 480 °C знак s_2 изменяется на отрицательный.

Такое поведение показателей в уравнении (3) ассоциируется с прыжковым механизмом в представлениях модели коррелированных барьерных прыжков (correlated barrier hopping, СВН) для ac-проводимости [23]. Модель СВН предполагает однополярные или биполярные прыжки носителей заряда над кулоновским барьером W_M , разделяющим два дефектных центра. В этой модели частотный показатель s выражается формулой [24]

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M}, \quad (4)$$

где W_M — максимальная высота барьера (определяется как энергия, необходимая для перемещения носителя заряда с одного узла на другой). Модель СВН предсказывает уменьшение s с увеличением температуры, что согласуется с нашими экспериментальными результатами. Согласно нашим данным, оба показателя s_1

и s_2 в (3) убывают с повышением температуры. Для интерпретации причины смены знака s_2 при высоких температурах необходимы дальнейшие исследования.

Энергию активации E_A процесса проводимости можно рассчитать из зависимостей температурных изменений σ_{ac} в координатах $\ln \sigma - T^{-1}$. Как видно из рис. 5, σ_{ac} растет линейно с обратной абсолютной температурой, что указывает на термоактивационный характер проводимости. Энергию активации E_A можно вычислить на основе выражения Аррениуса

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \quad (5)$$

Полученные нами температурные зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ для керамики ВFO можно приблизительно разбить на три области. Частотные зависимости E_A , определенные из наклона кривых $\ln \sigma = f(1/T)$ в

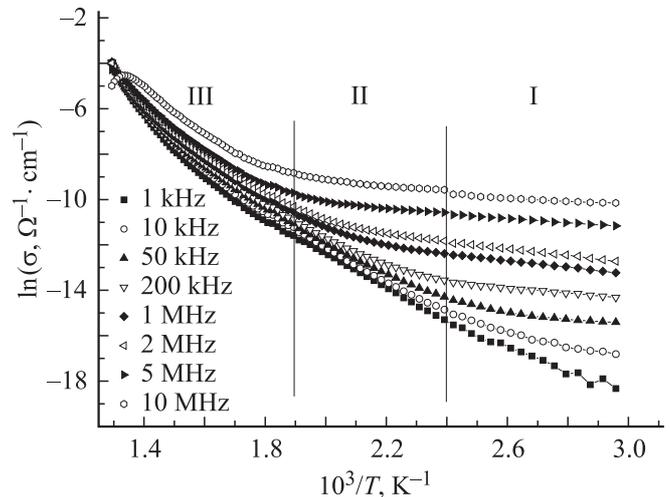


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ керамики ВFO в координатах $\ln \sigma - T^{-1}$.

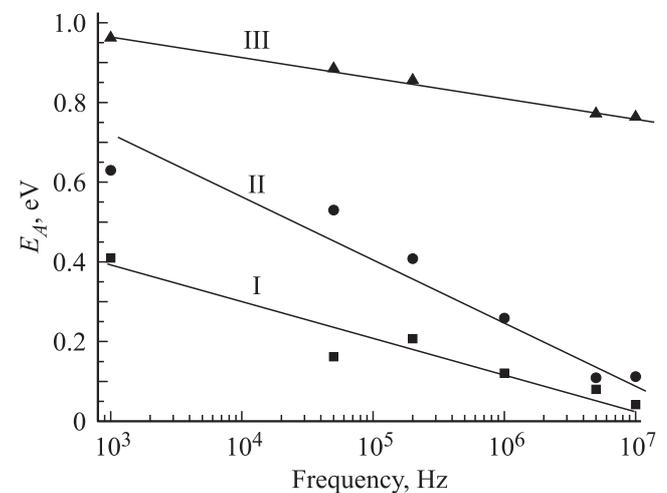


Рис. 6. Частотная зависимость энергии активации E_A проводимости керамики ВFO.

этих областях, представлены на рис. 6. В диапазоне низких температур (ниже $100\text{--}150^\circ\text{C}$, область I) энергия активации E_A убывает от 0.46 до 0.042 eV при увеличении частоты от 1 kHz до 10 MHz. При высоких частотах E_A приобретает меньшие значения, чем при низких, т.е. увеличение частоты приложенного поля способствует усилению скачков носителей заряда между локализованными состояниями. Это означает, что при высоких частотах перенос носителей заряда на короткие дистанции требует меньших энергетических затрат, чем на длинные дистанции при низких частотах.

Значения E_A могут быть связаны с наличием кислородных вакансий, которые рассматриваются как наиболее подвижные ионные дефекты в перовскитах. В [25,26] установлено, что энергия активации в перовскитных структурах ABO_3 уменьшается с увеличением содержания кислородных вакансий.

В высокотемпературной области кривые $\ln \sigma = f(1/T)$ имеют сложный характер, что затрудняет оценку энергии активации. Тем не менее эту область можно условно разделить на две области II и III. В области II (до 350°C) E_A уменьшается от ~ 0.7 до ~ 0.11 eV. Область III ($> 350^\circ\text{C}$) отличается слабой частотной зависимостью и относительно высокими значениями E_A . В интересующем нас интервале температур $350\text{--}480^\circ\text{C}$ при частотах > 1 MHz значение $E_A \sim 0.8$ eV. Уменьшение E_A должно привести к увеличению числа свободных носителей, которые могут преодолевать барьер и приводить к возрастанию σ_{ac} с ростом частоты. В то же время при фиксированной частоте E_A оказывается тем выше, чем больше температура.

Минимальную длину прыжков носителей заряда можно оценить с помощью выражения [27]

$$R_{\min} = \frac{2e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 W_M}, \quad (6)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды. Оценки показывают, что при частоте 1 kHz и температуре 25°C значение $R_{\min} = 3.1$ nm, а при частоте 1 MHz — $R_{\min} = 7.6$ nm, т.е. происходит увеличение минимальной длины прыжка с частотой. При этом с ростом температуры R_{\min} стремится к нулю. Такое поведение изменения длины прыжков согласуется с данными [27] для R_{\min} в керамике $\text{Ba}(\text{Bi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. Оценки показывают, что в исследованной нами керамике в области высоких температур проводимость связана с малой длиной прыжка (short-range hopping) носителей заряда [22,27].

Таким образом, формирование σ в керамике BFO с повышением температуры осуществляется различными конкурирующими механизмами в зависимости от частоты приложенного поля. Низкочастотная проводимость не зависит (или слабо зависит) от частоты. В диапазоне средних и высоких частот (> 100 kHz) доминирующим оказывается прыжковый механизм с малой длиной прыжков.

Заметим, что низкочастотную проводимость можно интерпретировать [22] также в рамках модели прыжковой релаксации (jump relaxation model, JRM). В модели JRM проводимость σ_{ac} ассоциируется с успешными прыжками ионов по ближайшим соседним вакантным узлам ввиду продолжительности временного периода. Такие последовательные переходы приводят к поступательному движению носителей заряда на большие расстояния (long-range ordering) [15,22], что способствует проводимости на постоянном токе. В области промежуточных частот (100 kHz–1 MHz) электропроводность ($A\omega^{s1}$) обуславливается двумя конкурирующими процессами релаксации: успешные перескоки в новые положения сопровождаются безуспешными (перескоки ионов типа вперед–назад–вперед). Это создает прыжковую проводимость с малой длиной прыжка. Рост степени успешных прыжков относительно безуспешных приводит к усилению дисперсии σ в этом диапазоне частот. Здесь проявляется различие вкладов проводимости в зернах и их границах. При высоких частотах вклад проводимости зерен существен. Двухузельный поляронный прыжковый процесс переноса заряда между Fe^{2+} и Fe^{3+} (в рамках модели СВН) приводит к прыжковой проводимости локализованных носителей заряда внутри зерна [28]. Границы зерен, на которых локализуются кислородные вакансии с большой плотностью, будут способствовать проводимости при относительно низких частотах. Об этом свидетельствуют результаты исследования [12] методами импедансной спектроскопии диэлектрических свойств керамики BFO.

Аномальное поведение высокочастотной проводимости σ в области $T > T^*$ удается описать в рамках механизма СВН переноса носителей заряда, если принять во внимание соотношение между частотой прыжков носителей заряда ω_h и частотой приложенного переменного поля ω . Как видно из рис. 3, b , σ_{ac} возрастает с температурой вплоть до частот 1–2 MHz, а при более высоких частотах σ_{ac} проходит через максимум. Как известно, частота прыжков ω_h растет с температурой согласно универсальному закону Аррениуса. Более того, частота прыжков ω_h зависит и от величины частоты приложенного поля ω . В [29] показано, что частота ω_h , определенная по точке изменения наклона кривых $\sigma_{ac}(\omega)$, с ростом температуры смещается в направлении высоких частот. Однако из рис. 3, b следует, что величина ω_h , определенная таким образом, смещается в направлении высоких частот с понижением температуры. При выполнении условия $\omega > \omega_h$ рост степени безуспешных прыжков относительно успешных приводит к усилению дисперсии проводимости в этом диапазоне частот. При высоких частотах носители заряда не могут следовать за электрическим полем. В связи с этим возникает рост диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, приходящихся на начало спада проводимости, смещающегося в область низких температур (рис. 7). Как видно из вставки к рис. 7, релаксация σ_{ac} наблюдается при $\omega > 100$ kHz и резко усиливается при частотах $\omega > 1$ MHz. Смещение темпе-

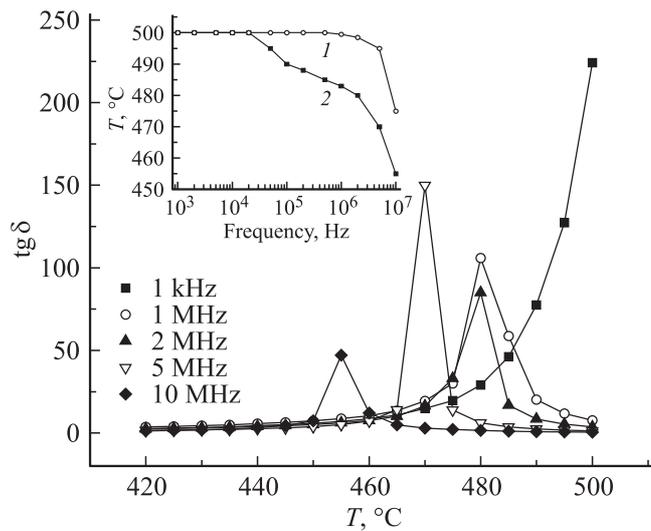


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ керамики BFO на различных частотах. На вставке — частотная зависимость максимума температуры проводимости σ_{ac} (1) и диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (2).

ратуры максимума проводимости ΔT^* в диапазоне частот 1–10 MHz составляет 25°C. Этот эффект заметнее на частотной зависимости тангенса угла потерь, перепад значений температур максимумов $\text{tg } \delta$ при $\omega > 100$ kHz достигает 45°C.

Эти результаты свидетельствуют о том, что решающую роль в формировании частотной зависимости ($B\omega^s$) играют малые времена релаксации носителей заряда. Постепенное „выключение“ прыжкового механизма перераспределения заряда между ионами Fe^{2+} к Fe^{3+} с ростом частоты наряду с транспортом кислородных вакансий в целом приводит к наблюдаемому в этом диапазоне частот уменьшению электропроводности керамики BFO.

4. Заключение

Результаты исследования температурных и частотных зависимостей ас-проводимости нанокерамики BiFeO_3 показали следующее: ниже $\sim 350^\circ\text{C}$ в области низких частот (< 100 kHz) σ почти не зависит от ω и может быть идентифицирована как проводимость на постоянном токе σ_{dc} ; при более высоких значениях ω она описывается степенной функцией $\sigma \sim \omega^s$, где $s < 1$; в области промежуточных частот (< 1 MHz) выше $\sim 350^\circ\text{C}$ наблюдается частотная дисперсия проводимости, которая усиливается с ростом ω .

В области высоких частот (> 1 MHz) меняется характер температурной зависимости проводимости: при некоторой температуре T^* проводимость проходит через максимум, причем с ростом частоты T^* смещается в сторону низких температур. Формирование таких зависимо-

стей является результатом сосуществования различных механизмов проводимости.

Вид зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$ при различных температурах указывает на ее термоактивационный характер, причем энергия активации E_A уменьшается с ростом частоты. В исследованном температурном диапазоне ход этой зависимости формируют три перекрывающихся релаксационных процесса: от 25 до 150°C с энергией активации $E_A = 0.46\text{--}0.042$ eV; от 150 до 350°C с $E_A = 0.65\text{--}0.11$ eV; при температурах $> 350^\circ\text{C}$ с $E_A = 0.96\text{--}0.76$ eV.

В области средних и высоких частот (> 100 kHz) поведение проводимости согласуется с представлениями модели коррелированных барьерных прыжков носителей заряда. Прыжковый механизм реализуется между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в зернах керамики. В диапазоне низких и средних частот существенный вклад в проводимость предположительно вносят кислородные дефекты, сосредоточенные по границам зерен.

Список литературы

- [1] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [2] M.S. Bernardo. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **53**, 1, 1 (2014).
- [3] T.D. Rao, S. Asthana. *J. Appl. Phys.* **116**, 164102 (2014).
- [4] E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 012906 (2015).
- [5] W. Eerenstein, F.D. Morrison, J. Dho, M.G. Blamire, J.F. Scott, N.D. Mathur. *Science* **307**, 1203 (2005).
- [6] H. Ke, W. Wang, Y. Wang, H. Zhang, D. Jia, Y. Zhou, X. Lu, P. Withers. *J. Alloys Compd.* **541**, 94 (2012).
- [7] H. Sitchai, T. Prasit, Y. Teerapon, Y. Rattikorn, M. Santi. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 6, 062904 (2009).
- [8] H. Bea, M. Bibes, A. Barthelemy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, M. Viret. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 7, 072508 (2005).
- [9] A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.H. Solterbeck. *Solid State Ion.* **202**, 1, 1 (2011).
- [10] A.K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D.J. Sellmyer, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger. *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 (2005).
- [11] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, T. Grande. *Adv. Mater.* **20**, 3692 (2008).
- [12] J.-C. Chen, J.-M. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182903 (2007).
- [13] В.И. Торгашев, А.А. Волков, А.А. Буш, Е.С. Жукова, С.Н. Мигунов, А.Н. Лобанов, Б.П. Горшунов. *ФТТ* **49**, 9, 1576 (2007).
- [14] С.А. Садыков, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Рабаданов, Н.М.-Р. Алиханов, В.В. Самсонова, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.М. Эмиров, А.Х.Д. Хашафа. *ФТТ* **58**, 5, 929 (2016).
- [15] S. Kumari, N. Ortega, A. Kumar, S.P. Pavunny, J.W. Hubbard, C. Rinaldi, G. Srinivasan, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **117**, 114102 (2015).
- [16] A. Jaiswal, R. Das, T. Maity, K. Vivekanand, S. Adyanthaya, P. Poddar. *J. Phys. Chem. C* **114**, 29, 12438 (2010).
- [17] J. Kolte, P.H. Salame, A.S. Daryapurkar, P. Gopalan. *AIP Adv.* **5**, 097164 (2015).

- [18] S. Layek, H.C. Verma. *Adv. Mater. Lett.* **3**, 6, 533 (2012).
- [19] A. Sutka, S. Lagzdina, T. Kaambre, R. Parna, V. Kisand, J. Kleperis, M. Maiorov, A. Kikas, I. Kuusik, D. Jakovlevs. *Mater. Chem. Phys.* **149–150**, 473 (2015).
- [20] R. Waser, T. Baiatu, K.H. Hardtl. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645 (1990).
- [21] A.K. Jonscher. *Nature* **267**, 673 (1977).
- [22] N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S.B. Majumder, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **77**, 014111 (2008).
- [23] A. Ghosh. *Phys. Rev. B* **42**, 1388 (1990).
- [24] G.E. Pike. *Phys. Rev. B* **6**, 1572 (1972).
- [25] Sh. Thakur, R. Rai, I. Bdikin, M.A. Valente. *Mater. Res.* **19**, 1, 1 (2016).
- [26] J. Scott, M. Dawber. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3801 (2000).
- [27] K. Prasad, S. Bhagat, K. Amarnath, S.N. Choudhary, K.L. Yada. *Mater. Sci. Pol.* **28**, 1, 317 (2010).
- [28] E. Markiewicz, B. Hilczer, M. Blaszyk, A. Pietraszko, E. Talik. *J. Electroceram.* **27**, 154 (2011).
- [29] Y.B. Taher, A. Oueslati, N.K. Maaloul, K. Khirouni, M. Gargouri. *Appl. Phys. A* **120**, 1537 (2015).