

06,10

## Динамический спектральный отклик твердых растворов висмут-стронциевого феррита $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в диапазоне частот 0.3–200 THz

© А.С. Анохин<sup>1,5</sup>, А.Г. Разумная<sup>1</sup>, В.И. Торгашев<sup>1</sup>, В.Г. Троценко<sup>1</sup>, Ю.И. Юзюк<sup>1</sup>,  
А.А. Буш<sup>2</sup>, В.Я. Шкуратов<sup>2</sup>, Б.П. Горшунов<sup>3,4</sup>, Е.С. Жукова<sup>3,4</sup>,  
Л.С. Кадыров<sup>3,4</sup>, Г.А. Командин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>5</sup> Южный научный центр РАН,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vitorgashev@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2012 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа, комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии исследованы керамические образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Показано, что спектры этих твердых растворов следует рассматривать как суперпозицию резонансных фоновых откликов кубического перовскита и релаксационного отклика. Релаксаторы не наблюдаются в чистых соединениях  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Установлено наличие двух концентрационных фазовых переходов с изменением симметрии  $R3c \leftrightarrow Pm\bar{3}m$  в области  $0.1 < x < 0.2$  и  $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$  в области  $0.8 < x < 1.0$ .

Работа проведена в рамках реализации госконтрактов Министерства образования и науки № 14.А18.21.0740, 16.740.11.0467 и гранта РФФИ 12-02-00960а.

### 1. Введение

Сегнетоэлектричество и магнетизм — два конкурирующих явления — в конкретных соединениях одновременно реализуются довольно редко, поскольку типичной причиной возникновения сегнетоэлектричества является наличие атомных смещений, а природа магнетизма связана с упорядочением магнитных моментов — спинов. Среди новых материалов выделяют класс мультиферроиков — веществ, которые в одном и том же фазовом состоянии проявляют ферромагнитные, сегнетоэлектрические и сегнетоэластические свойства. В расширенном понимании к сегнетомагнитным мультиферроикам относят все вещества, сочетающие сегнетоэлектрические свойства с наличием магнитоупорядоченного состояния, в том числе и антиферромагнитного. Эти соединения демонстрируют интригующие фундаментальные физические свойства и имеют большой потенциал для использования в электронных приборах нового поколения [1,2]. К настоящему времени синтезированы мультиферроики, принадлежащие нескольким структурным типам [3], но главенствующее место среди них занимают перовскитные структуры, в частности, наиболее полно изучен феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO).

При комнатной температуре BFO ромбоэдрически (пространственная группа  $R3c$ ) искажен за

счет параметра порядка ротационно-полярной природы ( $R_8 \oplus \Gamma_{10}$ ) [4]. Мода  $R_8$  описывает антифазное вращение сопряженных октаэдров, мода поляризации  $\Gamma_{10}$  задает смещение подрешеток. Совместная конденсация двух мод при  $T_c \sim 1100$  К [5] и определяет ромбоэдрическую структуру BFO. Ниже  $T_N \sim 650$  К возникает антиферромагнитная структура с циклоидным спиральным упорядочением магнитных моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [6–8]. Магнитные моменты ионов железа связаны ферромагнитно в псевдокубических плоскостях (111) и антиферромагнитно в сопряженных плоскостях (так называемый антиферромагнитный порядок  $G$ -типа). Если магнитные моменты ориентируются перпендикулярно оси [111], то симметрия допускает наклон антиферромагнитных подрешеток, что, в результате, приводит к индуцированию макроскопической намагниченности — слабый ферромагнетизм Дзялошинского–Мория [9–11]. Дополнительно на антиферромагнитный порядок накладывается спиральная спиновая структура с очень большим (несоизмеримым) периодом  $\sim 620$  Å [7]. Эта спираль приводит к подавлению макронамагниченности и соответственно к невозможности наблюдения линейного магнитоэлектрического (МЭ) эффекта [12]. Спиральная структура исчезает в тонких пленках [13] и при допировании [14]. Отсюда следует вывод, что тензильные

и внутренние деформации разрушают спираль и, как результат, допускают линейный МЭ-эффект [11].

На основе BFO могут быть приготовлены разнообразные твердые растворы [15–25]. Усиление МЭ-эффекта достигается как в твердых растворах  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) при допировании магнитно активными редкоземельными (РЗ)-ионами [16,17], так и в диамагнитно замещенных образцах  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  ( $M = \text{La}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) [18,19]. В последнем случае установлено, что результирующая намагниченность сильно зависит от сорта замещающего катиона [20]. В ряду  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$  имеет место корреляция между ионным радиусом и величиной намагниченности: чем больше величина ионного радиуса, тем сильнее подавляется геликоидальный характер магнитной структуры BFO.

В зависимости от разницы ионных радиусов  $R^{3+}$  и  $M^{2+}$  и условий синтеза замещение может привести по крайней мере к трем возможным следствиям:

1.  $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$  может быть реализован в нескольких фазовых состояниях, как например, в  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  [21,22].

2. Ион железа в  $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$  может изменять валентность с существенным увеличением доли четырехвалентного железа в растворе по мере возрастания  $x$ , как это установлено для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  [23].

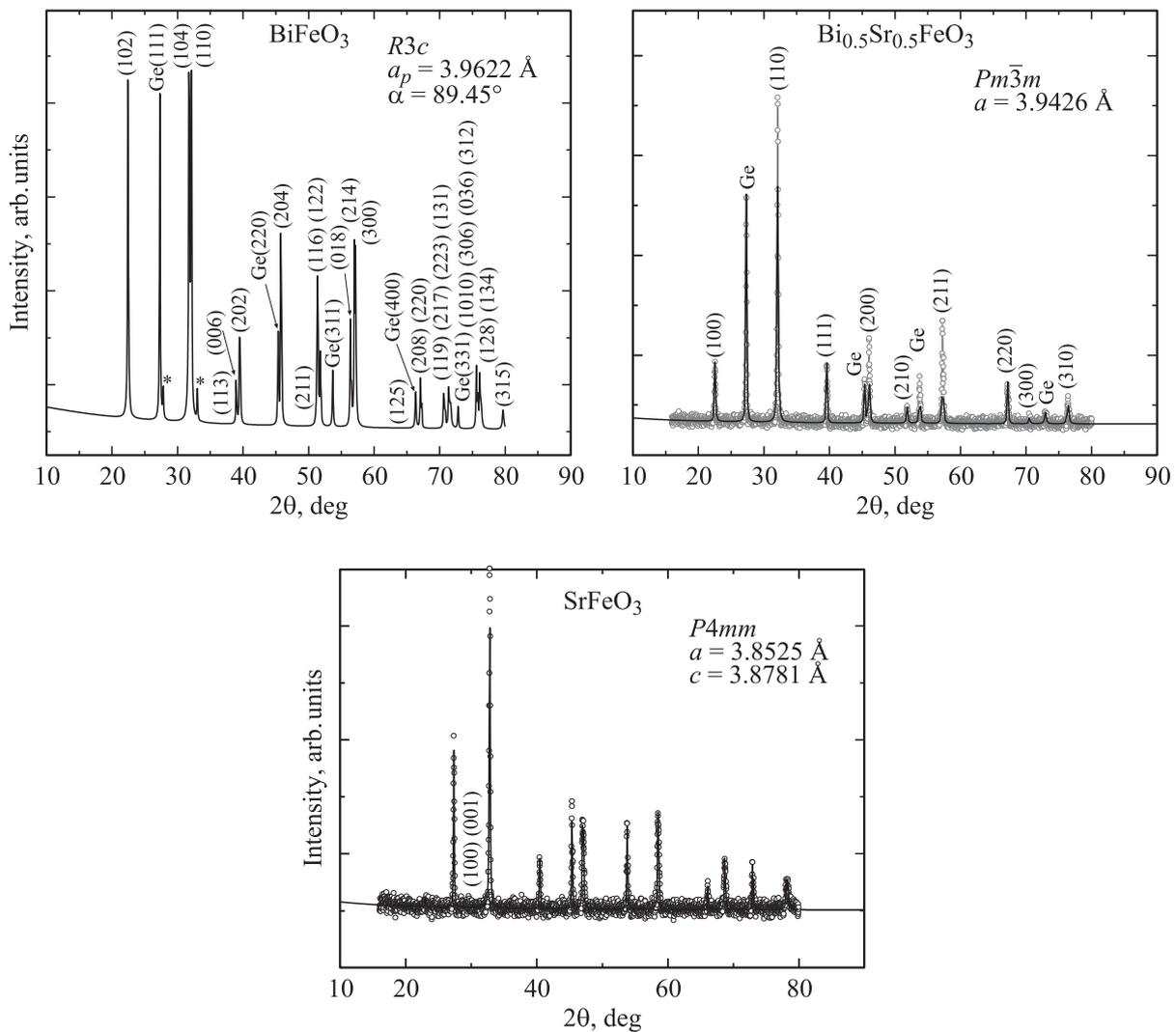
3. Железо в  $R_{1-x}M_x\text{FeO}_3$  остается в трехвалентном состоянии, но при этом решетка электрически нейтрального раствора характеризуется дефицитом кислорода, как в случае  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  [24,25]. Дефицит кислорода формально увеличивает число электронов, приходящихся на один атом железа, и модифицирует (локально) электронный обмен между атомами Fe. Это возмущает электронную зонную структуру и глобальную упорядоченность.

Разрушение пространственной спин-модулированной структуры и увеличение МЭ-эффекта и спонтанной намагниченности наблюдалось при замещении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  на двухвалентные ионы стронция [26–28]. Были исследованы структура, валентность и магнитные состояния ионов железа в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.07, 0.14, 0.25$  и  $0.50$  [28]. При  $x = 0.14$  наблюдалось изменение структуры от ромбоэдрической до кубической. Следует отметить, что данные структурных исследований системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  часто противоречивы. Так, в пространственной группе  $R3c$  индексированы растворы с  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$  при  $x = 0.2, 0.3$  [26], для  $M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$  с  $x = 0.3$  [29], и для  $M = \text{Sr}$  и  $x = 0.5$  [30]. Но даже для одного и того же номинального состава сообщается о разной структуре. В растворах с Ca наблюдалась трансформация  $R3c \rightarrow I4/mct$  ( $\sqrt{2a_p} \times \sqrt{2a_p} \times 2a_p$ , где  $a_p \approx 3.8 \text{ \AA}$  обозначает параметр ячейки кубической модификации) при  $x = 0.25$  [31] или  $R3c \rightarrow Pm\bar{3}m$  при  $x = 0.20$  [32], тогда как составы в области  $0.20 \leq x \leq 0.49$  индексированы в тетрагональной ячейке ( $a = b = a_p \approx c$ ) с несоразмерно модулированной сверхструктурой (по данным электронной

микроскопии [33]). Для  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$  была предложена орторомбическая сверхструктура ( $a \approx b \approx 2a_p$ ,  $c \approx 8a_p$ ) [34]. Замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Pb}^{2+}$  разрушает сегнетоэлектрический порядок посредством стабилизации кубической структуры [35]. Действительно, для  $x \leq 0.05$  остается пространственная группа  $R3c$ , но для  $x > 0.125$  структура описывается в рамках  $Pm\bar{3}m$ , с двухфазной областью между этими пределами. В то же время дальний порядок неподеленных пар электронов восстанавливается в антисегнетоэлектрических перовскитах  $(\text{Pb}, \text{Bi})_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$ , где кислородные вакансии частично уничтожаются за счет периодически расположенных на определенном расстоянии друг от друга кристаллографических плоскостей сдвига [36]. Таким образом, отличия в зарядах и ионных радиусах между  $\text{Bi}^{3+}$  и  $M^{2+}$ , особенно за счет изменения содержания кислорода, являются главным фактором, определяющим стабильность структур.

Кубический феррит стронция  $\text{SrFeO}_3$  (SFO), приготовленный при высоком давлении в атмосфере кислорода, содержит только четырехвалентное железо [37]. Он является антиферромагнетиком с  $T_N \approx 134 \text{ K}$  [38]. Нестехиометрический  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) при повышенных температурах наряду с электронной обладает ионной кислородной проводимостью и поэтому относится к проводникам смешанного типа [39]. Кристаллическая структура  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  при комнатной температуре в зависимости от  $\delta$  имеет только четыре различные фазы, несмотря на то, что концентрация кислорода может меняться непрерывно. За последнее время проведено несколько тщательных исследований этого очень интересного вещества [40–48]. При  $3 - \delta = 2.96$  в образце наблюдалось два антиферромагнитных фазовых перехода при 75 и 134 K [42]. Пространственная группа образцов этого состава —  $Pm\bar{3}m$ , что соответствует кубическому перовскиту. Вторая предельная фаза в  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  соответствует  $\delta = 0.5$ , т.е. стехиометрии  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Здесь в структурный мотив входят только трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . При  $0.25 < \delta < 0.5$  раствор формируется смесью  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  ( $\delta = 0.25$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , а при  $0.125 < \delta < 0.25$  смесью  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  ( $\delta = 0.125$ ) [45]. Комнатно-температурные фазы  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  кристаллографически сложны, и некоторые детали их структуры до сих пор не вполне выяснены [40]. Вакансионно-упорядоченные фазы  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ( $\text{SrFeO}_{2.875}$ ,  $\text{SrFeO}_{2.75}$  и  $\text{SrFeO}_{2.50}$ ) фазовым переходом первого рода трансформируются в кубические разупорядоченные структуры при 523, 598 и 1103 K соответственно. При этом переходы обратимы, хотя в каждом случае температура фазового перехода зависит от состава образца [46]. Высокотемпературные фазы практически нельзя закалить, и только фаза полностью окисированного  $\text{SrFeO}_3$  остается кубической при комнатной температуре [47].

В данной работе представлены результаты исследований (методами комбинационного рассеяния света (КРС),



**Рис. 1.** Рентгенограммы (кружки) керамических образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , полученные при комнатной температуре, и их обработка по методу наименьших квадратов (сплошные линии).

рентгенографии и инфракрасной (ИК) спектроскопии поведения динамического отклика  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от состава ( $0 \leq x \leq 1$ ). Показано, что суммарный диэлектрический вклад фоновго спектра оказывается недостаточным для определения статической диэлектрической проницаемости. Установлено, что система  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  по мере увеличения  $x$  претерпевает два концентрационных фазовых превращения с изменением симметрии  $R3c \rightarrow Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$ .

## 2. Экспериментальные детали

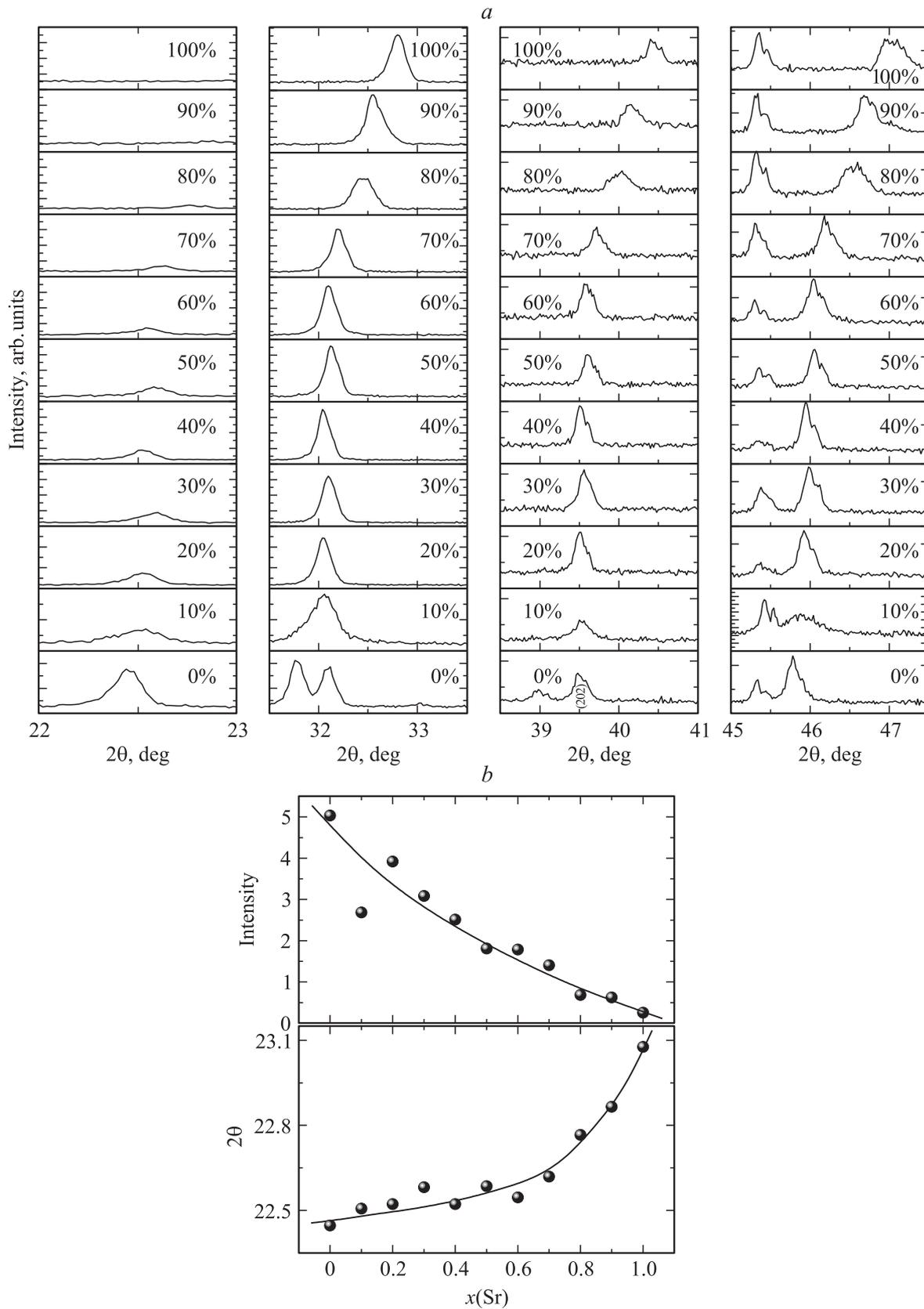
Образцы для исследований были получены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. В качестве исходных компонентов использовали оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и карбонат  $\text{SrCO}_3$  марок чистоты не хуже „чда“. Температура синтеза постепенно увеличивалась с ростом содержания

в образцах Sr от  $840^\circ\text{C}$  для  $x = 0$  до  $1480^\circ\text{C}$  для  $x = 1$ . В результате были получены образцы черного цвета в виде цилиндрических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм.

Рентгенографический анализ полученных образцов, выполненный на дифрактометре ДРОН-4 ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ ), показал, что они однофазны (при  $0.2 < x < 0.8$ ) и имеют кубическую симметрию с размером элементарной ячейки  $a \sim 3.95 \text{ \AA}$ . Измеренная плотность керамики составляла 70–85% от рентгеновской (при указанном выше размере элементарной ячейки).

Спектральные КРС-исследования проводились на цилиндрических полированных таблетках толщиной  $d \approx 1 \text{ mm}$ . Для измерения субмиллиметровых спектров пропускания и спектров инфракрасного отражения таблетки были сошлифованы до толщины  $d \approx 0.7 \text{ mm}$ .

Спектры КРС (диапазон частот  $10\text{--}8000 \text{ cm}^{-1}$ ) возбуждались излучением аргонового лазера ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ )



**Рис. 2.** (а) Дифрактограммы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в различных  $2\theta$ -областях. На панелях указано процентное содержание стронция. (б) Концентрационная зависимость положения и интенсивности рефлекса в  $22^\circ$ – $23^\circ$   $2\theta$ -области.

и регистрировались спектрометром Renishaw, оснащенным ССД-детектором. Возбуждающее излучение фокусировалось на образец с помощью оптического микроскопа Leica, диаметр сфокусированного пучка на образце составлял  $2\ \mu\text{m}$ . Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре.

Субмиллиметровые спектры пропускания в диапазоне частот  $\nu = 7\text{--}13\ \text{cm}^{-1}$  измерялись на лабораторном ЛОВ-спектрометре „Эпсилон“ (ЛОВ — лампа обратной волны, генератор излучения) [49]. При исследованиях спектров инфракрасного отражения в диапазоне  $30\text{--}7000\ \text{cm}^{-1}$  использовался инфракрасный Фурье-спектрометр „Bruker-113v“.

Для получения количественной информации о параметрах фононных линий проводился дисперсионный анализ в рамках модели аддитивных осцилляторов с затуханием. При обработке спектров действительной  $\varepsilon_1(\nu)$  и мнимой  $\varepsilon_2(\nu)$  частей диэлектрической проницаемости, а также коэффициента отражения  $R(\nu)$  по методу наименьших квадратов использовались выражения:

$$\varepsilon_1(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i \nu_i^2 (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\nu) = \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i \nu_i^2 \nu \gamma_i}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu)$$

$$R(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\nu)} - 1}{\varepsilon(\nu) + 1} \right|^2. \quad (3)$$

Здесь  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотный диэлектрический вклад,  $\nu_i$  — собственная частота,  $\gamma_i$  — константа затухания,  $\Delta\varepsilon_i$  — диэлектрический вклад с  $\Delta\varepsilon_i \nu_i^2 = f_i$  в качестве силы осциллятора для каждой моды. На основании анализа рассчитывались температурные зависимости спектров комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\nu, T) = \varepsilon_1(\nu, T) + i\varepsilon_2(\nu, T)$  и комплексной динамической проводимости  $\sigma(\nu, T) = \nu\varepsilon_2(\nu, T)/2$ . Для представления результатов мы выбрали спектры действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu, T)$  и действительной части динамической ( $ac$ ) проводимости  $\sigma(\nu, T)$ . Мы используем  $\sigma(\nu, T)$  вместо  $\varepsilon_2(\nu, T)$ , поскольку эта величина пропорциональна поглощательной способности, а площадь под резонансным пиком в спектрах  $\sigma(\nu)$  напрямую связана с силой осциллятора  $f = 4/\pi \int \sigma(\nu) d\nu$ .

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Рентгенографическая аттестация образцов

На рис. 1 приведены рентгенограммы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  для трех составов  $x = 0, 0.5$  и  $1$ , позволяющих классифицировать симметрию растворов как  $R3c$ ,  $Pm\bar{3}m$  и  $P4mm$  соответственно. Признаки примесных фаз (в пре-

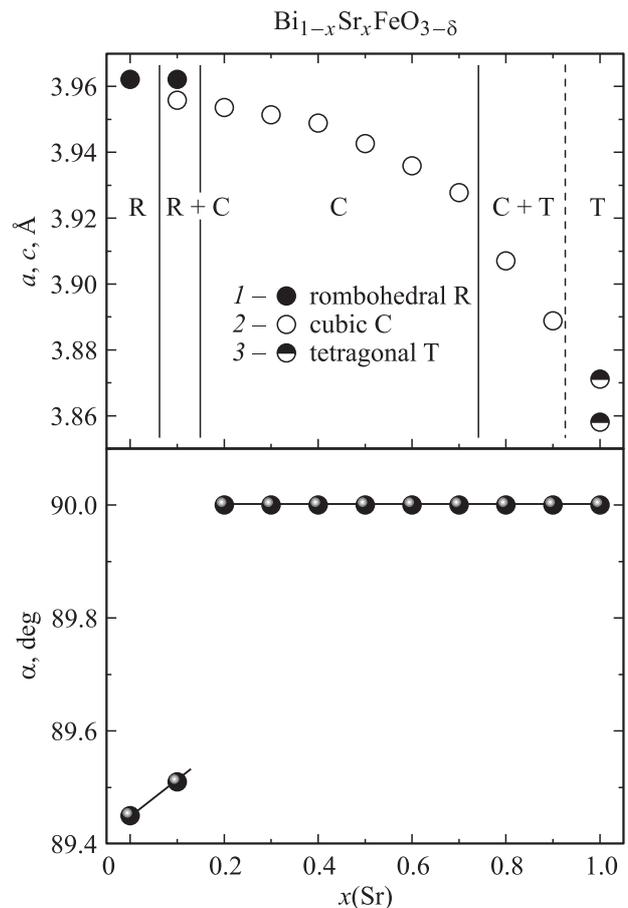
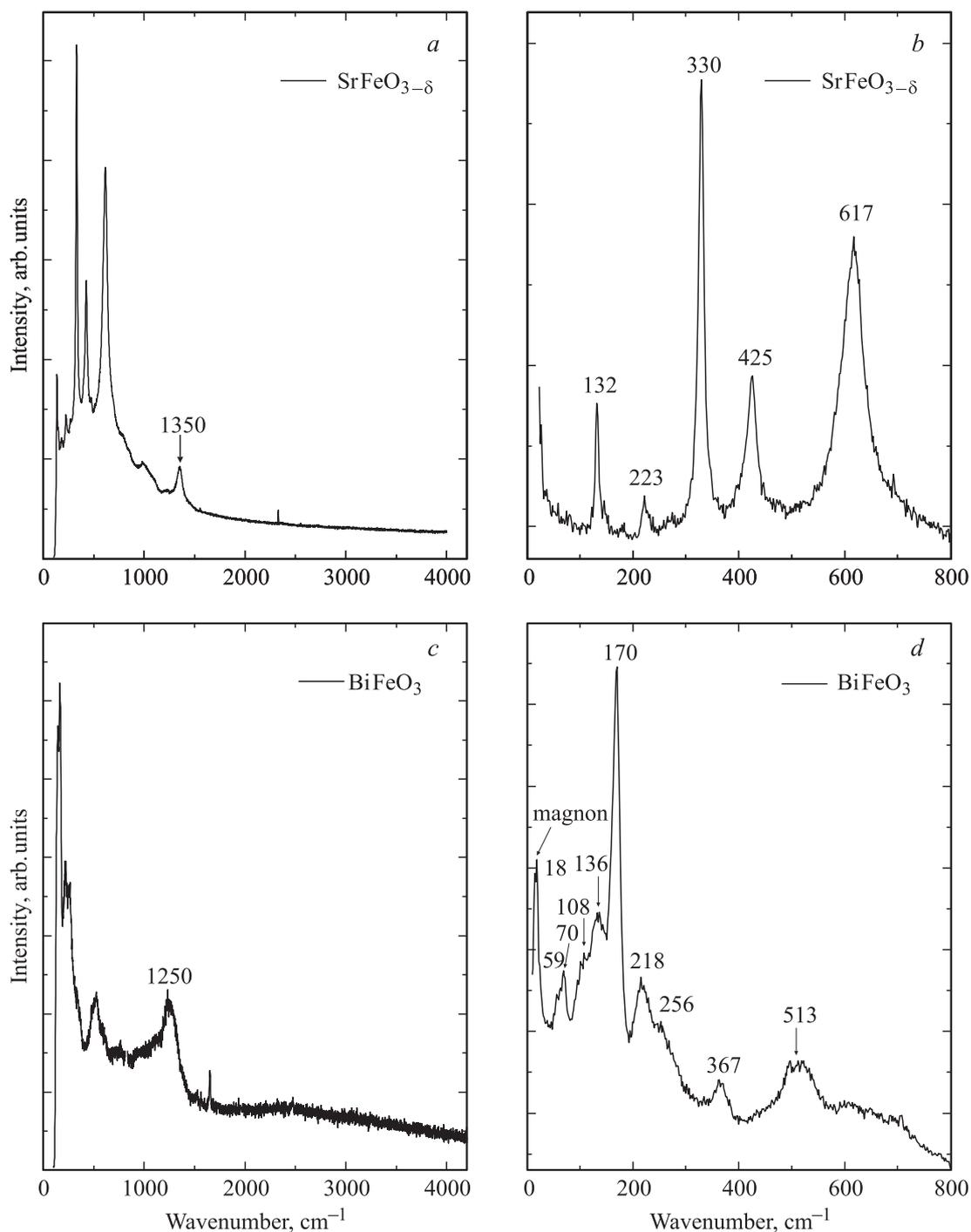


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек керамических образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Вертикальные линии разделяют области сосуществования фаз.

делах точности эксперимента) не визуализируются, что подтверждает чистоту фазового формирования, хотя минорные включения таких примесей, как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и т.д., исключать нельзя. Для  $x = 0$  положение и интенсивность рефлексов однозначно определяют пространственную группу  $R3c$ . На дифрактограмме ВFO имеется несколько спаренных пиков, а именно, (104) и (110), (006) и (202), (116) и (112), (018) и (214), которые по мере увеличения концентрации стронция сливаются, одновременно меняя свое  $2\theta$ -положение (рис. 2, a). Рефлекс (102) ВFO в феррите стронция практически исчезает (рис. 2, b). Описанная эволюция близка к той, что наблюдалась в работе [50]. Резкое падение интенсивности и очевидное уширение пиков для состава  $x = 0.1$  позволяет предположить, что область составов  $0.1 \leq x \leq 0.2$  является двухфазной. Аналогичное заключение мы делаем для составов с  $0.7 \leq x \leq 0.9$  ввиду очевидной трансформации дифракционной картины. Здесь пики могут быть одновременно индифицированы в рамках  $Pm\bar{3}m$  и  $P4mm$  пространственных групп. Дифракционная картина для  $x = 1$  предполагает тетрагональную структуру  $P4mm$ , характерную для пленок



**Рис. 4.** Панорамные и детализированные спектры комбинационного рассеяния света керамических образцов  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (*a, b*) и  $\text{BiFeO}_3$  (*c, d*). Цифрами (собственные частоты) и стрелками отмечены фоновые (магнонные) моды первого порядка.

ВFO на подложках  $\text{SrTiO}_3(001)$  [51]. Одной из причин трансформации структуры при замещении трехвалентного  $\text{Bi}^{3+}$  на двухвалентный  $\text{Sr}^{2+}$  можно считать дефицит по кислороду для составов с  $x > 0.6$ . Отметим, что при увеличении  $x$  позиции рефлексов сдвигаются к более высоким углам дифракции (рис. 2), что соответствует сжатию решетки. На рис. 3 приведены рассчитанные параметры элементарных ячеек.

### 3.2. Фоновые спектры и дисперсионный анализ

Важные сведения о природе и механизмах фазовых переходов могут дать измерения оптических свойств. Ранее в работах [4,52–54] с использованием техники ЛОВ и ИК Фурье-спектроскопии были получены ИК-спектры пропускания и отражения керамических об-

Осцилляторные параметры фононных мод в КРС спектрах  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

$\text{BiFeO}_3$				
Lorentzian	$I_0$	$\nu_0$ (cm $^{-1}$ )	$\gamma_0$ (cm $^{-1}$ )	Assignment
L1	262.15	15.36	0.55	Magnon
L2	483.28	19.90	5.94	Magnon
L3	280.69	61.26	25.05	$E$
L4	103.36	71.39	10.46	$E$
L5	336.88	104.51	36.27	$E$
L6	719.53	138.22	48.97	$A_1$
L7	461.28	170.00	16.26	$A_1$
L8	154.65	218.25	27.23	$A_1$
L9	204.99	253.55	57.18	$E$
L10	126.57	291.75	92.04	$E$
L11	63.63	366.73	42.16	$E$
L12	1.47	496.62	4.87	$E$
L13	217.76	515.72	108.13	$E$
L14	75.59	633.88	99.80	$E$
L15	158.56	1000.2	297.82	$2E$
L16	15.80	1111.7	85.69	$2M$
L17	200.71	1260.9	196.18	$2E$
L18	473.13	2893.0	2828.99	$3M$

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$			
Lorentzian	$I_0$	$\nu_0$ (cm $^{-1}$ )	$\gamma_0$ (cm $^{-1}$ )
L1	472.62	133.14	7.58
L2	143.14	223.27	10.23
L3	5.22	270.66	3.01
L4	1660.75	330.63	14.49
L5	815.48	425.27	25.97
L6	13.10	477.30	6.04
L7	2239.63	614.38	53.59
L8	171.96	1353.8	66.06

Background			
Lorentzian	$I_0$	$\nu_0$ (cm $^{-1}$ )	$\gamma_0$ (cm $^{-1}$ )
L9	10486.94	22.08	15.18
L10	28717.79	44.20	148.04
L11	8195.53	131.83	249.35
L12	840.42	411.92	246.21
L13	6959.14	480.63	799.89
L14	2665.05	729.66	444.67
L15	219.10	1026.05	141.29
L16	5200.78	1134.52	2612.85
L17	63.40	1273.31	176.02

разцов  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$  в диапазоне частот 5–1000  $\text{cm}^{-1}$  и в интервале температур 10–500 К. В области 10–30  $\text{cm}^{-1}$  были зарегистрированы новые резонансные моды (вероятно, магнитной природы), собственные частоты которых уменьшаются с ростом температуры; также было обнаружено дополнительное поглощение с довольно большим диэлектрическим вкладом в области 30–60  $\text{cm}^{-1}$ . Было показано, что соответствующие такому поглощению осцилляторы взаимодействуют как с наиболее низкочастотной фононной модой, так и с магнитной подсистемой. Ниже приведены результаты

наших исследований КРС и ИК-спектров для более широкого набора составов.

Идеальная кубическая перовскитная структура описывается пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . В таком случае колебательное представление для центра зоны Бриллюэна содержит три трехкратно вырожденные моды типа  $F_{1u}$ , активные в ИК-спектрах, и одну моду симметрии  $F_{2u}$ , часто называемую „скрытой“, поскольку она неактивна ни в ИК, ни в КРС. Спектры КРС кубических перовскитов обычно демонстрируют непрерывное спектральное распределение плотности фононных состояний. Если симметрия понижается, в КРС „возгораются“ моды, которые в спектрах наблюдаются как относительно узкие линии. На рис. 4 представлен КРС отклик для крайних представителей системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ .

Генезис колебательных спектров ВФО при переходе из кубической псевдотетрагональной структуры  $Pm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}c \rightarrow R3c$  ( $O_h^1 \Rightarrow D_{3d}^6 \Rightarrow C_{3v}^6$ ) охарактеризован нами ранее (см. работу [4] и приведенные там ссылки) и здесь не приводится. Выбор различных точек на поверхности исследовавшихся в настоящей работе керамических образцов позволил зафиксировать все моды, предсказываемые фактор-групповым анализом для группы  $R3c - C_{3v}^6$ :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1(xx + yy; zz; T_z) + 5A_2(\text{silent}) + 9E(xx - yy, xy, xz; T_x, T_y).$$

Здесь в скобках после типа неприводимого представления указана активность соответствующих мод в процессах рассеяния и поглощения (отражения) света.

Отметим интенсивную линию магнитного рассеяния первого порядка на 18–20  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4, d). Ее энергетическое положение близко к положению широкого пика, зафиксированного в [55] при 300 К методом неупру-

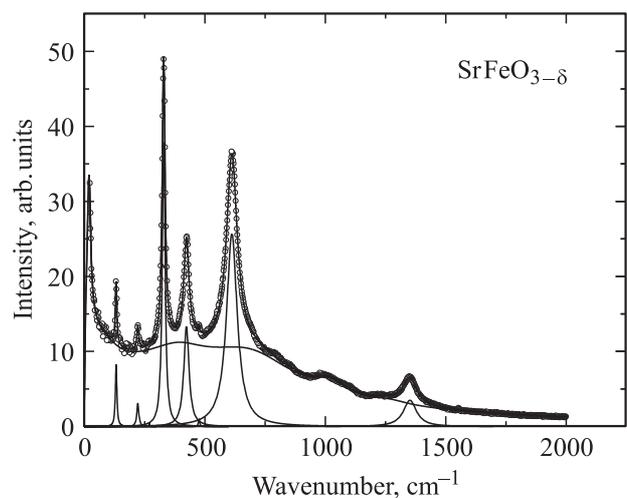
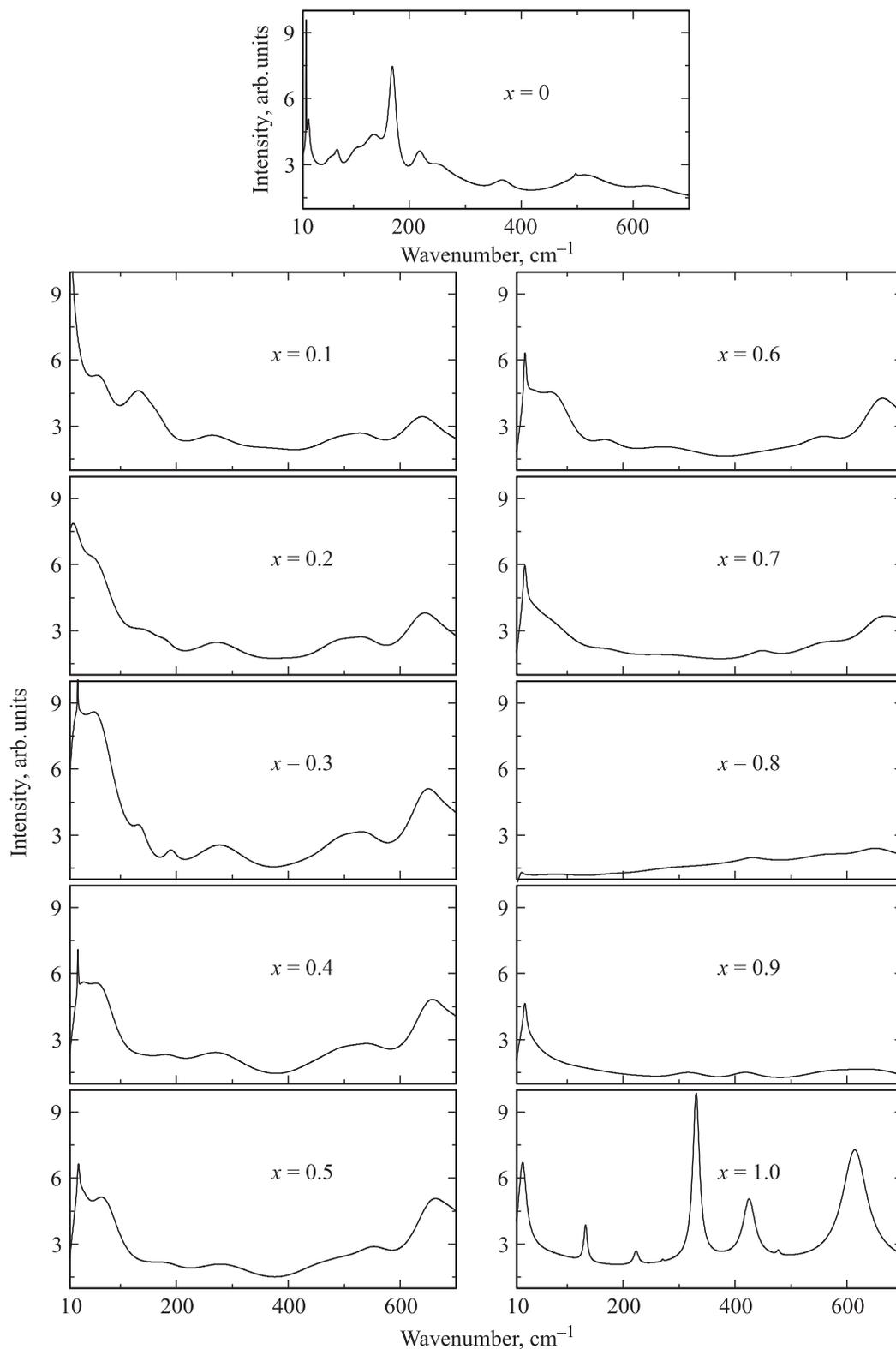


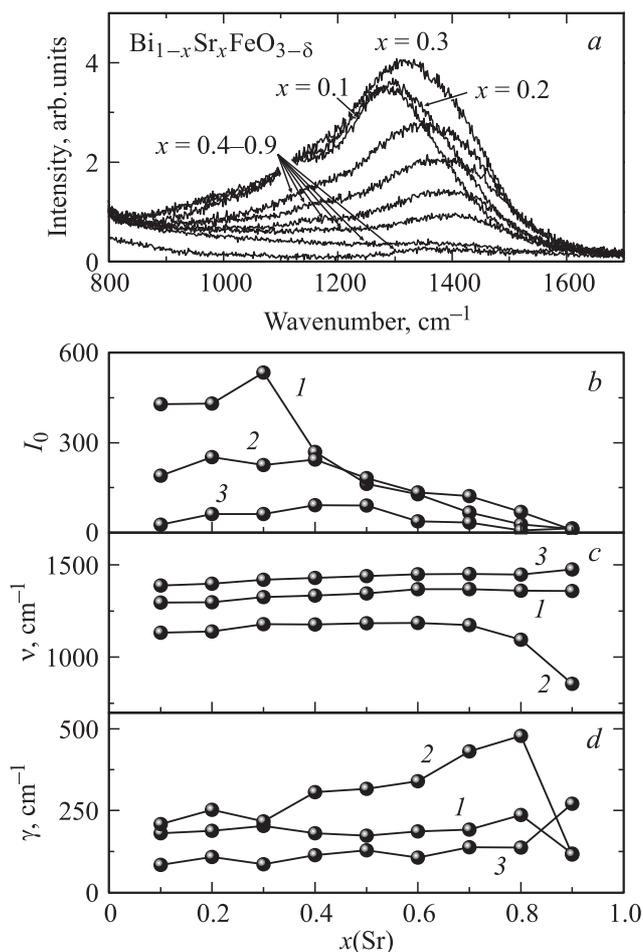
Рис. 5. Экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света (кружки) керамического образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и его моделирование (линии) по методу наименьших квадратов с использованием модели аддитивных осцилляторов.



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния света  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , измеренные при комнатной температуре и демонстрирующие концентрационную эволюцию фонованого рамановского спектрального отклика.

гого рассеяния нейтронов на  $\sim 2.5 \text{ meV}$  и в спектрах КРС [56–58] и ИК [4,54]. Необычно сильное рассеяние света наблюдается вблизи  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4, с). Его

происхождение интенсивно обсуждается в литературе и, возможно, связано с нетривиальным взаимодействием спинов и фононов на границах зоны Бриллюэна [55–64].



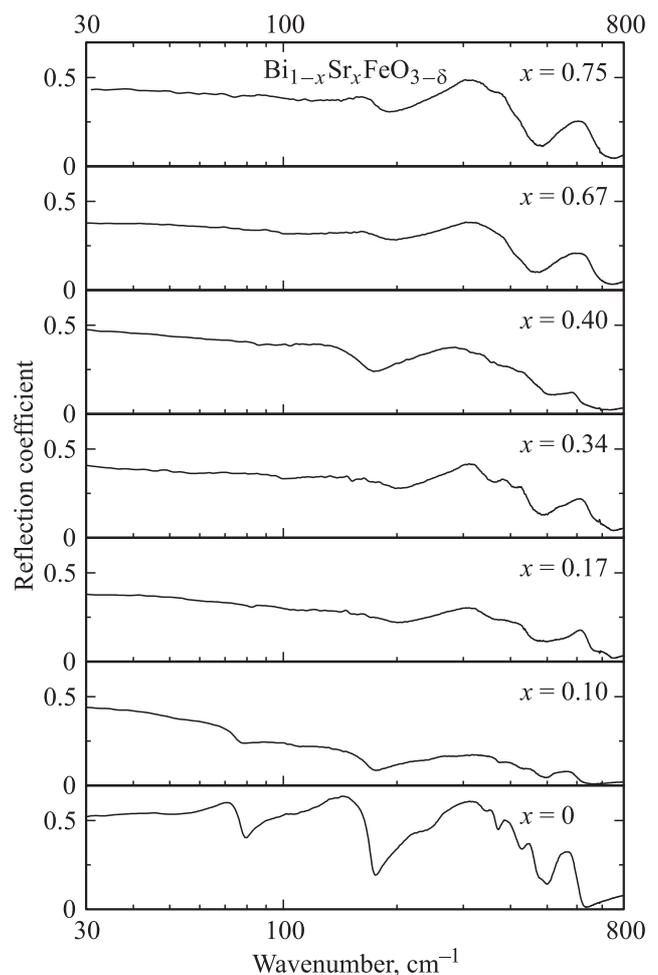
**Рис. 7.** Концентрационная эволюция фононного вклада в спектры комбинационного рассеяния света  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в области частот  $800 \leq \nu \leq 1700 \text{ cm}^{-1}$  (a). Наблюдаемая полоса может быть разложена на три контура (1, 2, 3), осцилляторные параметры которых приведены на панелях (b), (c) и (d).

В кубическом перовските  $\text{SrFeO}_3$  комбинационное рассеяние первого порядка запрещено симметрией. Однако, как следует из рис. 4, a, b, спектр КРС нашего образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  демонстрирует 5 резких пиков (рис. 5 и таблица) в фононной области и линию  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , частота которой на  $150 \text{ cm}^{-1}$  превышает обертона наиболее высокочастотного фона  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Мы относим эту линию к двухмагнотному рассеянию. Присутствие резонансных пиков определенно свидетельствует о более низкой (чем кубическая) симметрии исследованного нами образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Более того, следует отвергнуть centrosymmetry среды, например,  $P4/mmm$ . С другой стороны, определенная в наших рентгеновских измерениях пространственная группа  $P4mm$  вполне коррелирует со структурой КРС-отклика, поскольку все три ИК-активные моды становятся одновременно и КР-активными с корреляцией  $F_{1u} \rightarrow A_1 + E$ , наряду с модой симметрии  $F_{2u} \rightarrow B_1 + E$ . То, что число наблюдаемых пиков меньше предсказываемого фактор-

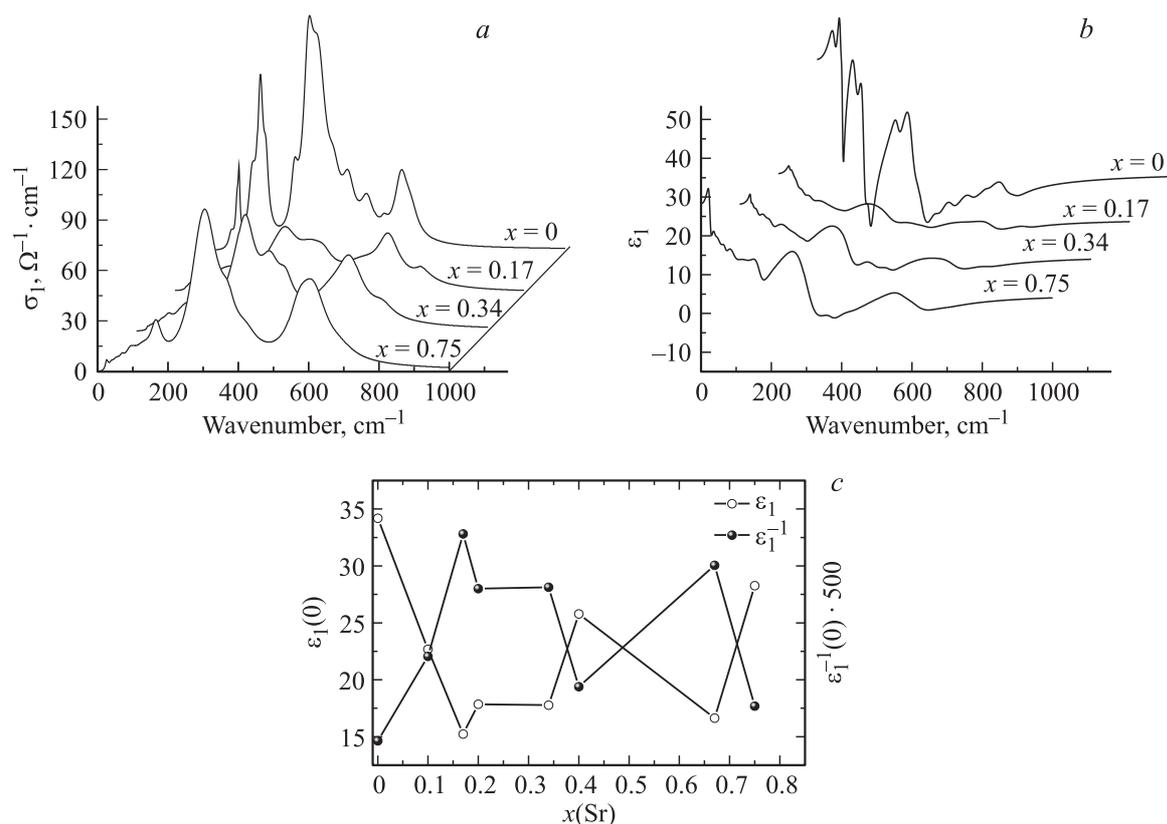
групповым анализом, объясняется незначительной энергетической разностью компонент дублетов  $3(A_1 + E)$  и  $1(B_1 + E)$ . Анализ наших данных, полученных для образца  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , служит основанием для того, чтобы отвергнуть трактовку спектра КРС, предложенную в работе [43] для соединений  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с  $\delta = 0.15$  и  $\delta = 0.31$ , поскольку их большие ячейки [40] предполагают наличие в спектрах КРС существенно большего количества линий, нежели наблюдается экспериментально. Так, для структурной модели  $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$  с тетрагональной группой  $I4/mmm$  [40], в спектрах КРС должен присутствовать 31 пик ( $7A_{1g} + 7B_{1g} + 6B_{2g} + 11E_g$ ), что очевидно противоречит нашим результатам (рис. 4).

Такие противоречия должны быть устранены при тщательном анализе поляризованных спектров и низкотемпературных измерениях на монокристаллах  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с точно определенным значением  $\delta$  дефицита по кислороду.

На рис. 6 приведены спектры КРС твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с шагом по концентрации  $\Delta x = 0.1$  для интервала  $0 \leq x \leq 1$ . Резкая трансформация спектраль-



**Рис. 8.** Спектры инфракрасного отражения керамик  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от состава. Комнатная температура.



**Рис. 9.** Частотные зависимости динамической проводимости  $\sigma_1(\nu)$  (a) и действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\nu)$  (b) керамик  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при комнатной температуре в фоновой области спектра, рассчитанные из спектров отражения. Панель (c) демонстрирует концентрационное поведение статических значений  $\epsilon_1(0)$  и  $\epsilon_1^{-1}(0)$  диэлектрической проницаемости.

ного распределения относительно BFO имеет место уже при  $x = 0.1$ . Так, например, из спектра исчезают характерные для  $R3c$  фазы пики на частотах 170, 218, 367  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, сильно возрастает рэлеевское рассеяние. Это свидетельствует о смене фазового состояния образца и, вероятно, о его гетерофазности, поскольку в спектрах остаются некоторые признаки наличия ромбоэдрических искажений BFO (например, в области частот ниже 150  $\text{cm}^{-1}$ ). Спектральное распределение меняется незначительно вплоть до  $x < 0.7$ . Однако при  $x > 0.7$  изменения становятся намного существеннее, что опять же доказывает смену фазового состояния. Спектры образцов  $x = 0.8$  и  $0.9$  представляют собой малоинформативный континуум, который кардинально изменяется лишь при достижении  $x = 1.0$ .

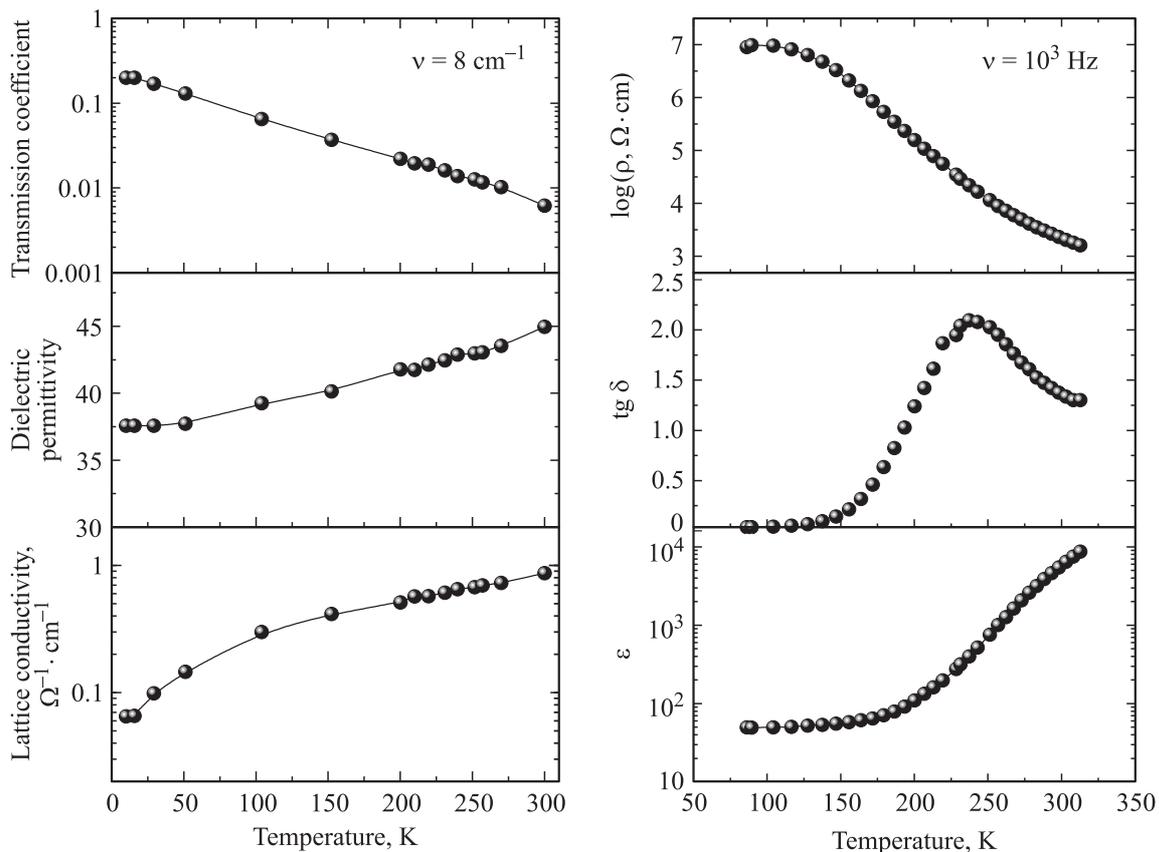
Рис. 7 демонстрирует концентрационную эволюцию фонованого КРС-спектрального отклика (a) в области частот  $800 \leq \nu \leq 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Наблюдаемая здесь полоса может быть разложена на три лоренциана согласно модели (2), осцилляторные параметры (интегральная интенсивность, собственная частота и константа затухания) которых приведены на панелях (b), (c), (d). Наглядно видны аномалии при  $x > 0.2$  и  $x > 0.7$ .

Спектры ИК отражения приведены на рис. 8. Также как и в случае КРС, резкая трансформация вида спектрального распределения относительно BFO имеет

место уже при  $x = 0.1$ . На низких частотах (меньше 100  $\text{cm}^{-1}$ ) доминирует релаксационный вклад, свидетельствующий о сильной неупорядоченности (многофазности состояния) кристаллической решетки. Резонансная структура исчезает, наблюдается распределение, характерное для плотности фоновых состояний, с тремя областями энергетической локализации: 20–80 (релаксационный вклад), 100–200 (внешние решеточные моды) и 200–700  $\text{cm}^{-1}$  (колебательные моды октаэдров  $\text{FeO}_6$ ).

Результаты дисперсионного анализа с использованием соотношений (1–3) приведены на рис. 9. Рисунок демонстрирует, что резонанс в спектре динамической проводимости, соответствующий колебаниям октаэдров  $\text{FeO}_6$ , сдвигается в область высоких частот по мере увеличения концентрации стронция. Причиной смещения может быть усиление Fe–O-связей. Действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\nu)$  в растворах существенно уменьшается по сравнению с величиной  $\epsilon_1(\nu)$  в чистом феррите висмута (рис. 9, b), ее вклад в значение статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(0)$  ведет себя немонотонно при изменении  $x$  (рис. 9, c).

На рис. 10, a показаны температурные зависимости некоторых оптических характеристик  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  на частоте  $\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$  — пропускания, диэлектрической



**Рис. 10.** (а) Температурные зависимости коэффициента пропускания, диэлектрической проницаемости и решеточной проводимости  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  на частоте  $\nu = 8 \text{ cm}^{-1}$ . (б) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса потерь и удельного электрического сопротивления на частоте  $\nu = 10^3 \text{ Hz}$  в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

проницаемости и решеточной проводимости. При падении температуры от 300 до 10 К величина коэффициента пропускания существенно возрастает — от 0.006 до 0.2, диэлектрическая константа падает примерно на 20%, а решеточная проводимость уменьшается от 0.868 до  $0.065 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Такое поведение качественно коррелирует с поведением аналогичных характеристик, полученных в радиочастотном диапазоне и приведенных на рис. 10, б. В то же время обращает на себя внимание их очень значительное количественное различие, особенно в области температур 200–300 К. Так, например, при 300 К на частоте  $\nu = 10^3 \text{ Hz}$  величина диэлектрической проницаемости достигает значения  $\epsilon_1 = 6450$ , тогда как в субмиллиметровом диапазоне  $\epsilon_1 = 45$ . Эта разница между зажатой  $\epsilon_1(\nu = 10^3 \text{ Hz})$  и свободной  $\epsilon_1(\nu = 0.25 \cdot 10^{11} \text{ Hz})$  проницаемостями практически исчезает при температурах ниже 200 К. Так, при 100 К зажатая  $\epsilon_1$  лишь на 8% превышает свободную  $\epsilon_1$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Сегнетоэлектричество в  $\text{BiFeO}_3$  обусловлено наличием  $6s^2$  неподеленной электронной пары  $\text{Bi}^{3+}$ . Гибридизация  $6s$  с  $O 2p$  очень сильна и приводит к существенному

сдвигу  $\text{Bi}$  из centrosymmetric кубической позиции с образованием локального дипольного момента. Корреляция этих моментов индуцирует дальний сегнетоэлектрический порядок в ромбоэдрической решетке с высокой температурой фазового перехода. Добавка  $\text{Sr}^{2+}$  в подрешетку  $\text{Bi}^{3+}$ , как следует из наших результатов, быстро разрушает этот порядок: наклон линии фазового перехода  $R3c \leftrightarrow Pm\bar{3}m$  на  $T-x$ -диаграмме должен быть очень большим, т.е.  $T_c$  резко падает от  $\sim 1100 \text{ K}$  до комнатной температуры в области  $0 \leq x < 0.1$ . Однако область сосуществования кубической и ромбоэдрической фаз является достаточно большой. Даже при  $x > 0.1$  спектральный отклик обнаруживает следы, характерные для сегнетоэлектрика  $\text{BFO}$ . Структура является кубической лишь в среднем. Вероятно, в эту неполярную матрицу оказываются вкрапленными „капли“ сегнетоэлектрической фазы. Ситуация близка к той, что существует в релаксорных сегнетоэлектриках, где спектральный отклик растворов подобен отклику стекла. Мы полагаем, что именно такой вариант реализуется в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Однако предположение о наличии в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  полярных областей наноскопического размера должно быть подкреплено исследованиями методом электронной микроскопии.

Дополнительным аргументом в пользу присутствия подфононных релаксационных процессов может служить тот факт, что нам не удалось полностью „сшить“ спектры  $\varepsilon_2(\nu)$ , полученные из ИК и субмиллиметровых измерений и имеющие различные производные в области перекрытия. Экстраполяция субмиллиметровых спектров на низкие частоты предполагает наличие дополнительных потерь, по крайней мере в радиочастотном диапазоне. Следует отметить, что эти, скорее всего полидисперсные, особенности (с достаточно широкой функцией распределения  $g(\tau^{-1})$  времен релаксации  $\tau$ ) практически „примыкают“ к фоновой области частот. Для уточнения механизмов поляризации в твердых растворах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  мы планируем проведение дополнительных экспериментов в области частот  $10^3 - 10^{10}$  Hz.

Из рис. 10 следует, что сильное различие между диэлектрическими проницаемостями реализуется при температурах выше 200 К. Это предполагает, что при таких температурах в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  начинается усиленный рост термоактивированных релаксационных процессов. Скорее всего, это происходит за счет активации кислородных вакансий. При этом кислородные дефекты могут сосредотачиваться (с большой плотностью) на границах монокристаллических зерен материала, давая дополнительную (к электронной) кислород-ионную проводимость при температуре выше примерно 150 К. Такому предположению соответствует полупроводниковый характер температурного поведения сопротивления (рис. 10, *b*) с резким изменением наклона зависимости диэлектрической проницаемости в указанной температурной области.

## 5. Выводы

Методами рентгеновской дифракции, КРС и ИК-спектроскопии исследована структурно обусловленная эволюция оптических свойств перовскитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , индуцированная замещением  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$ . Продемонстрировано формирование для всех составов  $0 \leq x \leq 1$  непрерывной серии твердых растворов со структурой перовскита (или его производных).

Показано, что в двух концентрационных областях,  $0.1 < x < 0.2$  и  $0.8 < x < 1.0$ , имеют место структурные фазовые превращения с изменением симметрии  $R3c \leftrightarrow Pm\bar{3}m$  и  $Pm\bar{3}m \leftrightarrow P4mm$  соответственно. Отмечено, что исследованные растворы не монофазны и характеризуются сосуществованием во всем диапазоне концентраций магнитных ( $\text{Bi}$ -обогащенные) и парамагнитных ( $\text{Sr}$ -обогащенные) фаз. Однородными можно считать лишь крайние составы  $x = 0$  и  $x = 1$ .

Установлено, что динамический спектральный отклик твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в субмиллиметровой области частот следует рассматривать как суперпозицию „квазирезонансного“ (фононного) отклика кубического перовскита и „квазирелаксационного“ отклика, вызванного флуктуациями состава.

Показано, что относительно простой вид спектров КРС исследованных образцов  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  не соответствует ситуации с фазами системы Ruddlesden–Popper с большой мультипликацией объема элементарных ячеек, характерной для  $\delta > 0.1$  [40,65].

Показано, что увеличение содержания Sr для концентраций  $x > 0.6$  приводит к изменению валентности железа ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ ) и формированию парамагнитных Sr-обогащенных фаз, что объясняет высокочастотный сдвиг полосы, отвечающей кислородным октаэдрам.

Продемонстрировано существенное количественное несоответствие между зажатой (на частоте  $10^3$  Hz) и свободной (субмиллиметровый диапазон) диэлектрическими проницаемостями. Предполагается, что причиной несоответствия является наличие в образце  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  в подфононной области спектра сильных низкоэнергетических релаксаций, обусловленных термоактивацией кислородных дефектов при температурах выше примерно 200 К.

## Список литературы

- [1] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [2] M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
- [3] S.M. Skinner. *IEEE Trans. Parts, Mater. Packaging* **6**, 68 (1970).
- [4] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш. *ФТТ* **52**, 684 (2010).
- [5] F. Kubel, H. Schmid. *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
- [6] S.V. Kiselev, R.P. Ozerov, G.S. Zhdanov. *Sov. Phys. Dokl.* **7**, 742 (1963).
- [7] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [8] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska. *Acta Cryst. B* **63**, 537 (2007).
- [9] I. Dzyaloshinsky. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [10] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [11] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **71**, 060401(R) (2005).
- [12] Ю.Ф. Попов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, В.А. Мурашев, Д.Н. Раков. *Письма ЖЭТФ* **57**, 65 (1993).
- [13] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng. *Science* **299**, 1719 (2003).
- [14] А.В. Залесский, А.А. Фролов, Т.А. Химич, А.А. Буш. *ФТТ* **45**, 134 (2003).
- [15] Y.N. Venevtsev, V.V. Gagulin, I.D. Zhitomirsky. *Ferroelectrics* **73**, 221 (1987).
- [16] G.L. Yuan, S.W. Or. *J. Appl. Phys.* **100**, 024109 (2006).
- [17] V.R. Palkar, D.C. Kundaliya, S.K. Malik, S. Bhattacharya. *Phys. Rev. B* **69**, 212102 (2004).
- [18] D.H. Wang, W.C. Goh, M. Ning, C.K. Ong. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212907 (2006).
- [19] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin, M.A. Sa, Y.G. Pogorelov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242901 (2007).
- [20] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, J.M. Vieira, Li Jian, A.L. Kholkin, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, M. Maglione. *J. Appl. Phys.* **103**, 024105 (2008).
- [21] J. Li, J. Jing. *J. Mater. Sci.* **27**, 4361 (1992).
- [22] J. Li, X. Cai, T.M. Wang. *Appl. Phys. A* **55**, 158 (1992).
- [23] J. Li. *Phys. Scripta* **45**, 62 (1992).

- [24] J. Li, X. Cai, X. Yang, T.M. Wang. *Phys. Status Solidi B* **179**, 9 (1993).
- [25] J. Li. *J. Alloys Comp.* **203**, L1 (1994).
- [26] V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, M. Korciewicz, M. Maglione, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, R.M. Rubinger, N.A. Sobolev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1692 (2009).
- [27] A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, D. Viehland. *Phase Transitions* **79**, 1019 (2006).
- [28] V.S. Pokatilov, V.M. Cherepanov. *Solid State Phenomena* **152–153**, 89 (2009).
- [29] V.B. Naik, R. Mahendiran. *Solid State Commun.* **149**, 754 (2009).
- [30] K. Balamurugan, N. Harish Kumar, P.N. Santhosh. *J. Appl. Phys.* **105**, 07D909 (2009).
- [31] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, М.В. Бушинский, О. Prokhnenko, М. Korciewicz, Р. Шимчак, Я. Пиетоса. *ЖЭТФ*, **134**, 105 (2008).
- [32] W. Chen, A.J. Williams, L. Ortega-San-Martin, M. Li, D.C. Sinclair, W. Zhou, J.P. Attfield. *Chem. Mater.* **21**, 2085 (2009).
- [33] J. Schiemer, R. Withers, L. Noren, Y. Liu, L. Bourgeois, G. Stewart. *Chem. Mater.* **21**, 4223 (2009).
- [34] C. Lepoittevin, S. Malo, N. Barrier, N. Nguyen, G. Van Tendeloo, M. Hervieu. *J. Solid State Chem.* **181**, 2601 (2008).
- [35] J. Chaigneau, R. Haumont, J.M. Kiat. *Phys. Rev. B* **80**, 184 107 (2009).
- [36] A.M. Abakumov, D. Batuk, J. Hadermann, M.G. Rozova, D.V. Sheptyakov, A.A. Tsirlin, D. Niermann, F. Waschowski, J. Hemberger, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov. *Chem. Mater.* **23**, 255 (2011).
- [37] P.K. Gallagher, J.B. MacChesney, D.N.E. Buchanan. *J. Chem. Phys.* **41**, 2429 (1964).
- [38] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 967 (1972).
- [39] B.C.H. Steele. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **1**, 684 (1996).
- [40] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball. *J. Solid State Chem.* **151**, 190 (2000).
- [41] M. Schmidt, S.J. Campbell. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 2085 (2002).
- [42] A. Maljuk, J. Stempfer, C. Ulrich, A. Lebon, C.T. Lin. *J. Crystal Growth* **257**, 427 (2003).
- [43] P. Adler, A. Lebon, V. Damjanovic, C. Ulrich, C. Bernhard, A.V. Boris, A. Maljuk, C.T. Lin, B. Keimer. *Phys. Rev. B* **73**, 094451 (2006).
- [44] R. Vidya, P. Ravindran, H. Fjellvag, A. Kjekshus. *Phys. Rev. B* **74**, 054422 (2006).
- [45] B.C. Tofield, C. Greaves, B.E.F. Fender. *Mater. Res. Bull.* **10**, 737 (1975).
- [46] Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando. *J. Solid State Chem.* **63**, 237 (1986).
- [47] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **73**, 140 (1988).
- [48] А.А. Буш, В.А. Сарин, Д.Г. Георгиев, В.М. Черепанов. *Кристаллография* **45**, 804 (2000).
- [49] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985).
- [50] E. Folcke, J.M. Le Breton, Y. Bréard, A. Maignan. *Solid State Sci.* **12**, 1387 (2010).
- [51] Dae Ho Kim, Ho Nyung Lee, M.D. Biegalski, H.M. Christen. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 012911 (2008).
- [52] В.И. Торгашев, А.А. Волков, А.А. Буш, Е.С. Жукова, С.Н. Мигунов, А.Н. Лобанов, Б.П. Горшунов. *ФТТ* **49**, 1576 (2007).
- [53] А.А. Пронин, В.И. Торгашев, А.А. Буш, Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров. *ФТТ* **51**, 468 (2009).
- [54] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, А.А. Пронин, Л.Д. Исхакова, А.А. Буш. *ФТТ* **54**, 1120 (2012).
- [55] M. Matsuda, R.S. Fishman, T. Hong, C.H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, T. Ito. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067205 (2012).
- [56] M.K. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 252203 (2008).
- [57] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R.P.S.M. Lobo, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **79**, 180411 (2009).
- [58] A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **85**, 224410 (2012).
- [59] M. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, D. Colson. *Eur. Phys. J. B* **67**, 209 (2009).
- [60] O. Delaire, M.B. Stone, J. Ma, A. Huq, D. Gout, C. Brown, K.F. Wang, Z.F. Ren. *Phys. Rev. B* **85**, 064405 (2012).
- [61] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, I.M. Reaney. *Phys. Rev. B* **83**, 020101(R) (2011).
- [62] M.O. Ramirez, A. Kumar, S.A. Denev. *Phys. Rev. B* **79**, 224106 (2009).
- [63] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, J. Chen, X.R. Xing. *Physica B* **404**, 171 (2009).
- [64] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.Y. Yang, Y.H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022511 (2008).
- [65] P. Manimuthu, C. Venkateswaran. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 015303 (2012).