

05,11

Магнитные и пьезоэлектрические свойства системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи перехода из полярной в антиполярную фазу

© Д.В. Карпинский¹, И.О. Троянчук¹, О.С. Мантыцкая¹, Г.М. Чобот¹,
В.В. Сиколенко², В. Ефимов², М. Тovar³

¹ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белорусия

² Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

³ Helmholtz-Zentrum-Berlin for Materials and Energy,
Berlin, Germany

E-mail: mantytskaja@physics.by

(Поступила в Редакцию 27 августа 2013 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры, пьезоэлектрических и магнитных свойств системы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи структурного перехода между ромбоэдрической и орторомбической фазами ($0.15 \leq x \leq 0.2$). Определены области существования полярной ромбоэдрической и орторомбических фаз, исследована последовательность структурных переходов в зависимости от концентрации ионов лантана и температуры. Максимальный пьезоэлектрический сигнал обнаружен для состава $x = 0.16$, который характеризуется однофазной ромбоэдрической структурой. Определена связь между типом кристаллоструктурных искажений и ростом намагниченности при концентрационном структурном переходе из полярной в антиполярную фазу.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Ф13Д-003), РФФИ (грант 12-02-90912-мол_снг_нр и грант 13-02-90903 мол_ин-нр), Седьмой рамочной программы ЕС (грант NMI3-II № 283883).

1. Введение

Мультиферроики на основе феррита висмута с составом вблизи структурных фазовых переходов в последнее время вновь стали предметом интенсивных исследований [1–3]. Значительное улучшение физических свойств составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ наблюдается вблизи фазовых переходов, вызванных изменением температуры, механическим напряжением, внешними полями [4–6], однако концентрационные фазовые переходы (т.н. морфотропные фазовые переходы), при которых изменение физических параметров системы носит внутренний характер, привлекают особый интерес исследователей ввиду возможности их практического использования. Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию кристаллической структуры и физических свойств составов на основе BiFeO_3 вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), имеющиеся данные зачастую носят противоречивый характер [3,7–10]. Одна из наиболее популярных моделей, описывающих природу МФГ, предполагает сосуществование разных структурных фаз наноразмерного масштаба, при этом такая „структура“ при исследовании дифракционными методами может быть интерпретирована как фаза с моноклинной симметрией [7]. Альтернативная модель, описывающая структуру составов вблизи МФГ, предполагает, что основное энергетическое состояние составов определено пространственно модулированной структурой [10]. Значительные отличия в кристаллоструктурных

данных, имеющиеся в опубликованных работах по составам на основе BiFeO_3 , в первую очередь обусловлены разными методами и условиями синтеза образцов (особенно для тонких пленок) и существенно осложняют понимание последовательности фазовых переходов в системах $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$.

Значительное увеличение пьезоэлектрического отклика и улучшение магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$, наблюдаемое для составов вблизи морфотропной фазовой границы, может быть объяснено, используя две различные модели. Первая модель предполагает наличие структурной нестабильности фаз вблизи МФГ, что приводит к увеличению пьезоэлектрического сигнала за счет значительного внешнего вклада (определяемого доменными смещениями) [11–13]. Вторая модель, предложенная в работах [1,14], предполагает фазовый переход из антиполярной орторомбической в полярную ромбоэдрическую фазу, который индуцирован внешним электрическим полем, при этом наличие наноструктурных фаз является необходимым „структурным мостом“ между макроскопическими фазами.

Эволюция физических свойств составов на основе BiFeO_3 вблизи МФГ обусловлена комплексным воздействием разных факторов, таких как размерный эффект, особенности кристаллической структуры, характер химических связей, локальные флуктуации химического состава и др. В настоящей работе авторы попытались определить степень влияния данных факторов на физические свойства составов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

В работе уделено значительное внимание исследованию кристаллической структуры, сегнетоэлектрических и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи фазовой границы ромбоэдр–орторомб, взаимосвязи особенностей кристаллической структуры с улучшенными физическими свойствами данных составов.

2. Эксперимент

Синтез поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.15 \leq x \leq 0.2$) проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались простые оксиды Bi_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 . Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, смешивалась в течение 40 min в планетарной мельнице RETSCH. Температура синтеза изменялась в диапазоне 930–1030°C (870°C для состава исходного BiFeO_3) с увеличением содержания лантана, 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 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Rigaku D/MAX-B с использованием K_α -излучения Cu. Нейтронографические исследования проводились на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (Firepod) с длиной волны $\lambda = 1.7977 \text{ \AA}$ (BENSC, HZB). Анализ дифракционных данных проводился методом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [16]. Исследование магнитных свойств проводилось на СКВИД магнетометре (MPMS-5, Quantum Design) и с помощью вибрационного магнетометра (Cryogenic Ltd).

Локальные сегнетоэлектрические свойства образцов исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (PFM) с использованием коммерческой установки NTEGRA Prima (NT-MDT). Измерения выполнялись при приложении переменного напряжения с амплитудой 5 V и частотой 50 kHz. Для получения достоверных данных, характеризующих объемные свойства образцов, PFM измерения проводились в нескольких точках на поверхности образцов и результаты усреднялись. Зависимость величины деформации от постоянного напряжения d_{33}^{eff} (V) измерялась в импульсной моде [17]. Измерительная установка была предварительно откалибрована с использованием коммерческих пленок ЦТС (52/48) (Inostek).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура. Кристаллическая структура твердых растворов системы

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ была исследована на основании данных дифракции нейтронов и рентгеновского излучения. Дифракционные данные, полученные при комнатной температуре, находятся в соответствии с результатами предыдущих исследований [15,18], хотя не согласуются с результатами недавних теоретических работ [11,12]. Дифрактограммы состава $x = 0.15$ были уточнены в однофазной модели с использованием пространственной группы $R3c$ (R — фаза). Данные дифракции рентгеновского излучения, полученные для состава $x = 0.16$ непосредственно после синтеза, свидетельствуют об его однофазной ромбоэдрической структуре, в то же время дифрактограмма, записанная через месяц после синтеза состава, содержит рефлексы, характерные для антиполярной орторомбической фазы (O_2 , пр. гр. $Pnam$). Установлено, что орторомбическая фаза составляет около 10% от общего объема и характеризуется метрикой ячейки $\sqrt{2}a_p \cdot \sqrt{2}a_p \cdot 4a_p$, где a_p — параметр кубической ячейки перовскита (структурный анализ проводился с использованием пространственной группы $Pbam$, так как учетверение параметра ячейки вдоль c -оси крайне слабо выражено). Данные рентгеновской дифракции, полученные в течение следующих нескольких месяцев, свидетельствуют о неизменном соотношении кристаллических фаз и отсутствии дальнейшей релаксации структуры. Дифракционные данные, представленные в настоящей работе, получены через несколько месяцев после синтеза составов и могут быть интерпретированы без учета релаксации структуры. Феномен структурного перехода, происходящего при постоянной температуре, был обнаружен для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и подробно описан в работе [8].

Данные дифракции свидетельствуют о постепенном увеличении содержания антиполярной фазы с ростом концентрации ионов лантана, и состав $x = 0.175$ характеризуется равным содержанием ромбоэдрической (R) и орторомбической (O_2) фаз. Кристаллическая структура состава $x = 0.185$ описана двухфазной моделью с соотношением орторомбической и ромбоэдрической фаз 9 : 1, в то время как состав $x = 0.2$ характеризуется однофазной орторомбической структурой с наличием несоразмерной пространственной модуляции [18].

Твердые растворы с $x = 0.16$ и $x = 0.185$ характеризуются соотношением ромбоэдрической и орторомбической фаз 9 : 1 и 1 : 9 соответственно и являются репрезентативными для области сосуществования двух фаз при комнатной температуре. Результаты дифракции нейтронов, полученные для данных составов, находятся в соответствии с данными дифракции рентгеновского излучения, однако структурный анализ основан на нейтронографических данных, являющихся более точными и содержащими информацию о магнитной структуре составов.

Анализ нейтронографических данных, полученных в температурном диапазоне 300–873 K, позволяет определить последовательность фазовых переходов при изменении температуры (рис. 1). При повышении темпе-

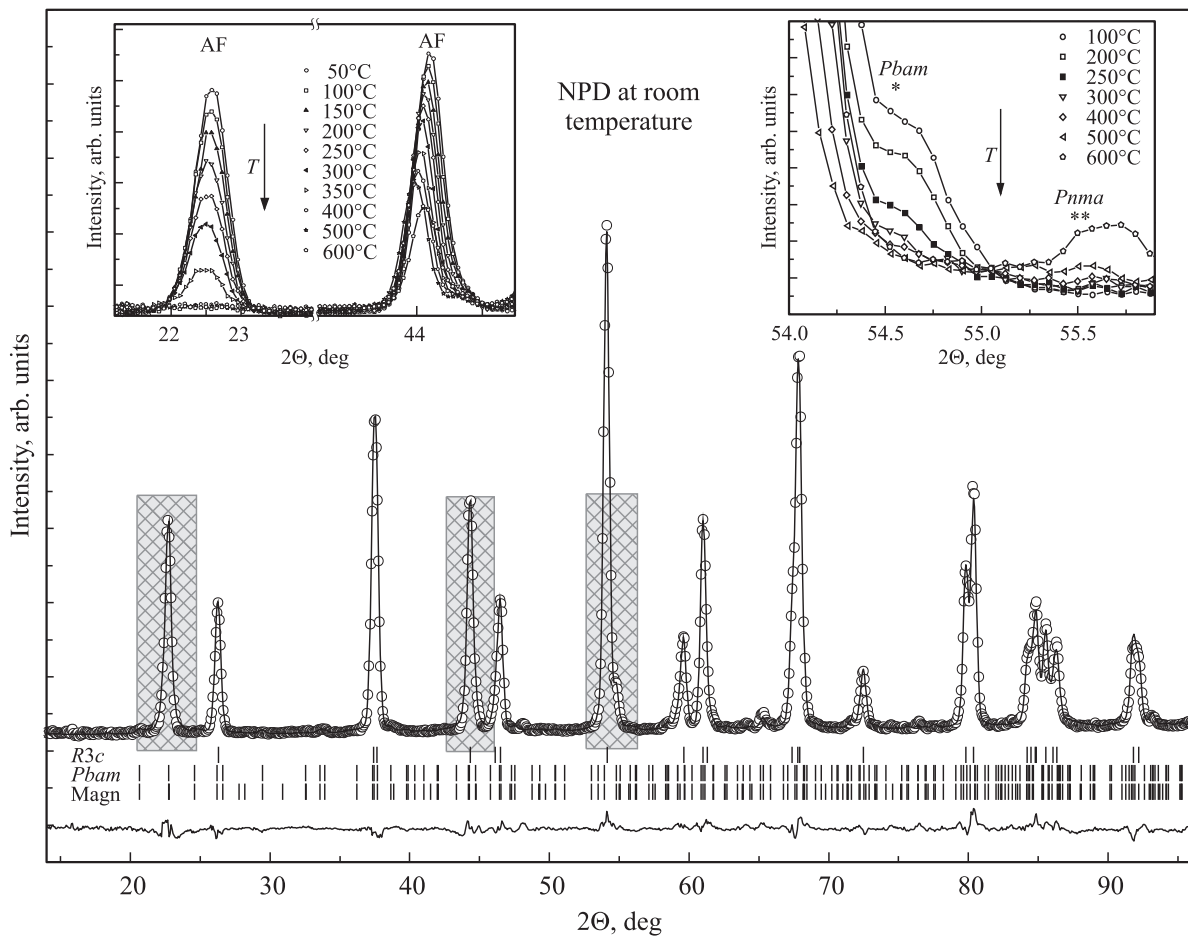


Рис. 1. Нейтронограмма состава $\text{Bi}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{FeO}_3$, полученная при комнатной температуре (экспериментальные данные — кружки, рассчитанные — сплошная линия). Позиции брэгговских рефлексов обозначены вертикальными штрихами (сверху вниз: ромбоэдрическая, орторомбическая и магнитная фазы). На вставках показано изменение характерных рефлексов (кристаллоструктурных и магнитных) при изменении температуры.

ратуры происходит увеличение содержания ромбоэдрической фазы, что характерно для обоих рассматриваемых составов. Состав $x = 0.16$ характеризуется однофазной ромбоэдрической структурой в диапазоне температур $350\text{--}530^\circ\text{C}$, в то время как для состава $x = 0.185$ область существования ромбоэдрической фазы значительно сужена и находится в диапазоне $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к структурному переходу в неполярную орторомбическую фазу (O_1 , пр.гр. $Pnma$), характерную для обоих составов. Результаты температурных нейтронографических исследований будут подробно представлены в последующих исследованиях, в настоящей работе следует обратить внимание на связь особенностей кристаллической структуры и улучшенных физических свойств, обнаруженных для данных составов.

3.2. Пьезоэлектрические свойства. Нейтронографические данные высокого разрешения позволяют проанализировать изменения кристаллической структуры, ответственные за сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства составов. Параметры кристалли-

ческой структуры согласуются с результатами исследования пьезоэлектрических свойств данных составов. Ввиду значительной электропроводности образцов [13] их пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства были исследованы с помощью силовой микроскопии пьезоотклика. Возможность переключения поляризации была аттестована с помощью измерений зависимости локального пьезоотклика от постоянного напряжения. Увеличение пьезоэлектрического сигнала для состава $x = 0.15$ практически в 3 раза по сравнению с величиной сигнала полученного для исходного состава BiFeO_3 (рис. 2, *a*) согласуется с ранее полученными данными [8,13] и обусловлено увеличением пьезоэлектрических коэффициентов, наблюдающимся вблизи фазовых переходов. Величина пьезоэлектрического сигнала, полученного для состава $x = 0.16$ (рис. 2, *b*), практически совпадает с результатами измерений для образца $x = 0.15$, однако присутствие антиполярной орторомбической фазы, зарегистрированной дифракционными методами, должно уменьшать эффективный пьезоэлектрический отклик. Данные результаты могут быть

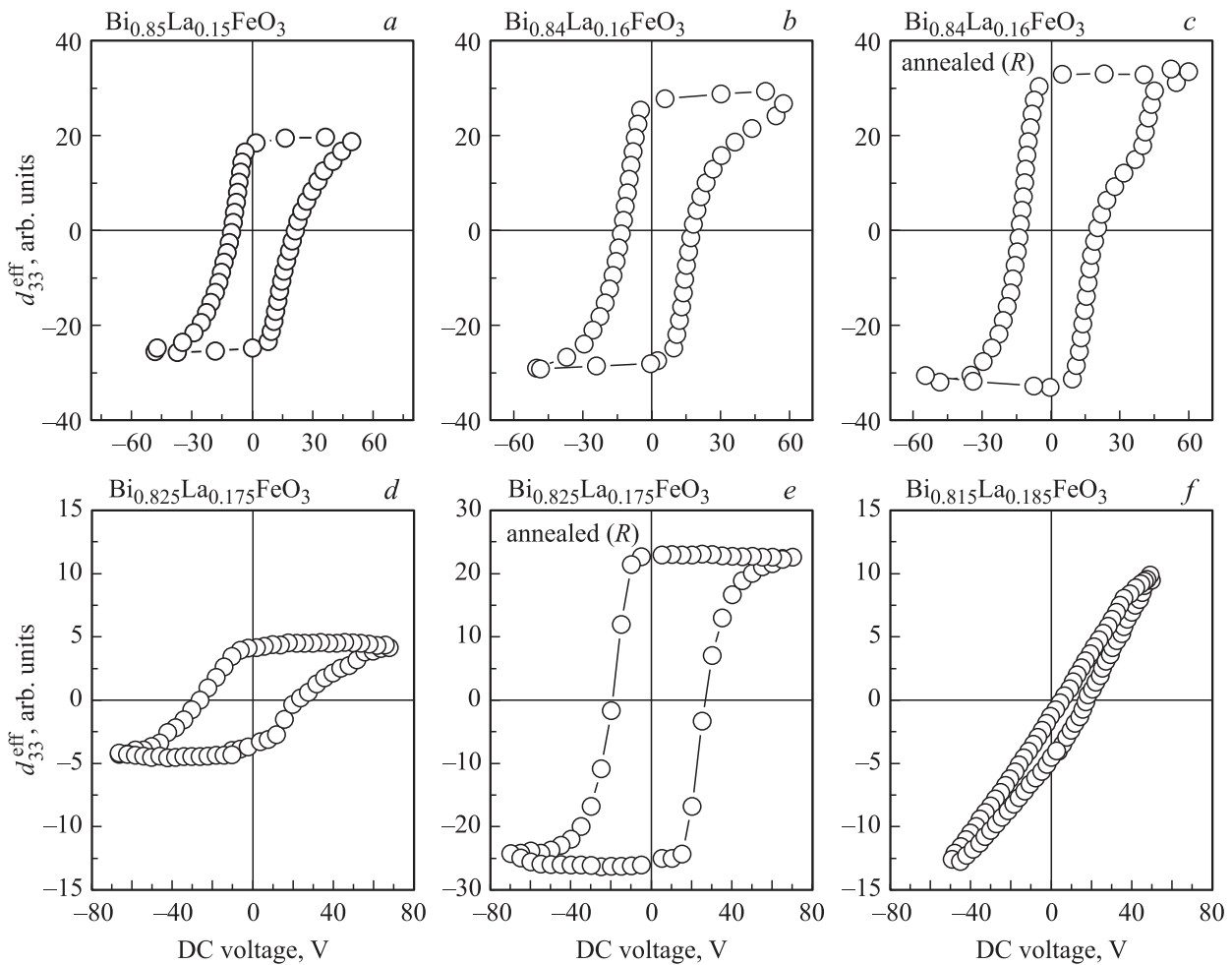


Рис. 2. Петли локального пьезоэлектрического сигнала для различных составов: *a* — $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$, *b* — $\text{Bi}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{FeO}_3$, *c* — $\text{Bi}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{FeO}_3$, отожженный при 400°C , *d* — $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$, *e* — $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$, отожженный при 400°C , *f* — $\text{Bi}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{FeO}_3$. Данные для состава $x = 0.25$ взяты из предыдущей публикации авторов [18].

обусловлены некоторым вкладом в пьезоэлектрический сигнал со стороны орторомбической фазы. Анализ вкладов в пьезоэлектрический сигнал со стороны разных структурных фаз может быть проведен с использованием изотермического фазового перехода, обнаруженного для составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи МФГ [8].

PFM-исследования, проведенные при комнатной температуре для отожженного состава $x = 0.16$ ($\approx 400^\circ\text{C}$, 30 min), демонстрируют значительное увеличение пьезоотклика (рис. 2, *c*). Форма петли локального пьезосигнала характеризуется областями резкого увеличения сигнала, что может быть связано либо с движением доменных стенок, либо вызвано фазовым переходом из орторомбической фазы в ромбоэдрическую, индуцированным внешним электрическим полем. Сценарий индуцированного фазового перехода подробно описан в работах [1,14]. Из предыдущих исследований [8] известно, что составы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи МФГ, отожженные при температурах $\sim 500^\circ\text{C}$, находятся в неравновесном состоянии и характеризуются структурой с наличием

множества дефектов. Согласно рентгенографическим данным кристаллическая структура состава $x = 0.16$ после отжига является однофазной ромбоэдрической, хотя орторомбическая фаза может присутствовать в виде наноразмерных кластеров, которые нельзя обнаружить стандартными дифракционными методами. Появление и постепенное увеличение содержания орторомбической фазы было обнаружено при анализе рентгенограмм, полученных в течение нескольких последующих дней после отжига. Характер изменения величины пьезосигнала в зависимости от содержания орторомбической фазы, а также данные структурных исследований свидетельствуют о том, что максимальный пьезоэлектрический отклик наблюдается для составов с ромбоэдрической структурой, незначительная часть орторомбической фазы может существовать в виде наноразмерных кластеров. Предполагая однородное распределение наноразмерных кластеров по объему образца $x = 0.16$, вклад в пьезоэлектрический отклик от этих областей должен быть на порядок больше, чем вклад от ромбоэдрической

фазы. Принимая во внимание эффективный объем образца, подверженного действию электрического поля в процессе PFM-измерений [14], а также величины основных энергетических состояний, вычисленных для ромбоэдрической и орторомбической фаз [1], сценарий, при котором происходит индуцированный электрическим полем фазовый переход, представляется крайне маловероятным для керамических составов.

Данные пьезосиловой микроскопии, полученные для состава $x = 0.175$, который характеризуется значительным содержанием орторомбической фазы, демонстрируют существенное уменьшение пьезоэлектрического сигнала (рис. 2, *d*). Величина пьезоотклика для состава $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$, отожженного при $\sim 500^\circ\text{C}$, существенно зависит от места проведения PFM-измерений, хотя в большинстве случаев величина PFM-сигнала близка к данным, полученным для состава $x = 0.16$, находящегося в равновесном состоянии (рис. 2, *e*).

Данные силовой микроскопии пьезоотклика согласуются с моделью, предполагающей значительное увеличение пьезосигнала, обусловленное эффектами движения доменных стенок. Такой сценарий предполагает значительное количество структурных дефектов, которыми могут выступать кислородные вакансии и локальные вариации химического состава (присутствие наноразмерных кластеров орторомбической фазы). PFM-данные, полученные для состава $x = 0.185$, представляют собой практически линейную зависимость пьезосигнала от приложенного напряжения (рис. 2, *f*), что согласуется с результатами исследования структуры, полученными дифракционными методами. Принимая во внимание последовательность структурных переходов составов при изменении концентрации ионов лантана, а также данные пьезосиловой микроскопии, мы полагаем, что наибольший пьезоэлектрический сигнал, полученный для состава $x = 0.16$, обусловлен комплексным действием двух факторов — увеличением пьезоэлектрических коэффициентов вблизи МФГ и дополнительным внешним вкладом в пьезосигнал, вызванный увеличенной подвижностью доменных стенок. Вероятно, концентрация ионов лантана $x = 0.16$ является оптимальным уровнем замещения, при котором формируется структура с наибольшим количеством дефектов и локальных неоднородностей, необходимых для увеличения подвижности доменных стенок.

3.3. Магнитные свойства. Известно, что магнитная структура исходного соединения BiFeO_3 и составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ с уровнем замещения $x \leq 0.15$ является антиферромагнитной *G*-типа с циклоидальной модуляцией [5,15]. Замещение ионов висмута подавляет пространственно модулированную структуру и понижает величину внешнего магнитного поля, индуцирующего метамгнитный переход, до 0Т при уровне замещения $x = 0.175$ (при комнатной температуре). Изменение магнитных свойств при изменении кристаллической структуры характеризуется значительным увеличением остаточной намагниченности и коэрцитивного поля для

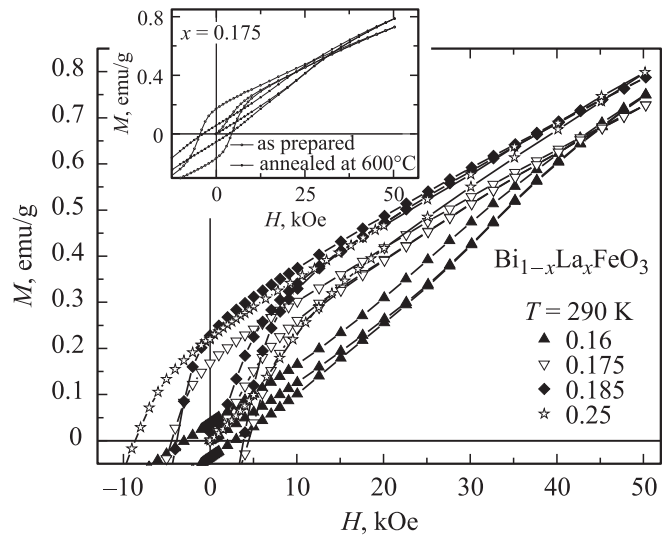


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.16, 0.175, 0.185, 0.25$) при комнатной температуре (данные для состава $x = 0.25$ взяты из предыдущей публикации авторов [18]). На вставке показаны намагниченности состава $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$ до и после отжига.

составов с основной орторомбической фазой (рис. 3). Магнитные свойства состава $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$ согласуются с моделью, предполагающей незначительную неколлинеарность антиферромагнитной структуры *G*-типа, кристаллическая структура состава характеризуется сосуществованием ромбоэдрической и орторомбической фаз. Остаточная намагниченность достигает наибольшего значения 0.2 emu/g при уровне замещения $x = 0.185$ и практически не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации ионов лантана. Ввиду того, что обе структурные фазы состава $x = 0.185$ не запрещают существование слабого ферромагнетизма, причина увеличения остаточной намагниченности, наблюдаемого для составов с преобладанием орторомбической структуры, остается неясной. Модель коллинеарной магнитной структуры *G*-типа, используемая при анализе нейтронографических данных, не позволяет однозначно отождествить магнитные рефлексы на нейтронограмме с одной из структурных фаз. Результаты анализа нейтронографических данных свидетельствуют о монотонном уменьшении величины магнитного момента с характерной температурой магнитного перехода $\sim 640\text{ K}$ для обоих составов $x = 0.16$ и 0.185 . Следует отметить, что согласно данным дифракции нейтронов структурный переход из антиполярной орторомбической фазы в ромбоэдрическую фазу происходит вблизи температуры магнитного перехода.

Для уточнения взаимосвязи между характером структурных искажений и особенностями поведения намагниченности для составов вблизи МФГ авторы вновь использовали феномен изотермического фазового перехода, который был обнаружен для данных составов. Твердый раствор $\text{Bi}_{0.825}\text{La}_{0.175}\text{FeO}_3$ с приблизительно одина-

ковым содержанием орторомбической и ромбоэдрической фаз и остаточной намагниченностью ~ 0.2 emu/g был выбран для дальнейших исследований.

Результаты исследования намагниченности, полученные для этого состава, отожженного при температуре 600°C , свидетельствуют о существенном уменьшении остаточной намагниченности, в то время как намагниченность насыщения, наблюдаемая в больших полях, остается практически неизменной (рис. 3, вставка). Согласно рентгеноструктурным данным образец непосредственно после отжига характеризуется однофазной ромбоэдрической структурой, появление и постепенное увеличение содержания орторомбической фазы было обнаружено в процессе релаксации структуры. Изменение намагниченности в зависимости от соотношения структурных фаз позволяет определить магнитные свойства, присущие разным кристаллическим структурам. Величина остаточной намагниченности состава $x = 0.175$, находящегося в неравновесном (метастабильном) состоянии с преобладающей ромбоэдрической фазой, близка к значению остаточной намагниченности состава $x = 0.16$ со стабильным соотношением фаз и преобладанием ромбоэдрической структуры. Магнитные свойства составов могут быть объяснены, предполагая, что пространственно модулированная спиновая структура является атрибутом ромбоэдрической фазы и полностью отсутствует в фазе с орторомбическими искажениями. Величина остаточной намагниченности составов с преобладающей орторомбической фазой вблизи МФГ является практически максимальной для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$, дальнейшее увеличение концентрации ионов лантана не приводит к существенному изменению намагниченности (что справедливо для антиполярной и неполярной орторомбических фаз), характерной для редкоземельных ортоферритов [16]. Близкие значения намагниченности насыщения, обнаруженные для разных структурных фаз, позволяют сделать вывод об одинаковой природе намагниченности в этих фазах. Принимая во внимание величину намагниченности, а также ограничения, накладываемые симметрией структурных фаз, мы полагаем, что остаточная намагниченность составов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вызвана скошенной магнитной структурой, обусловленной взаимодействием Дзялошинского–Мория [16,17].

4. Выводы

Исследована зависимость кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ вблизи фазового перехода между ромбоэдрической и орторомбической фазами в зависимости от концентрации ионов лантана и температуры. На основании данных дифракции нейтронов уточнена область сосуществования структурных фаз, определена кристаллическая структура фаз вблизи морфотропной фазовой границы. Установлено, что максимальный пьезоэлектрический сигнал характерен для состава $x = 0.16$, находящегося в метастабильном со-

стоянии, и обусловлен увеличением пьезоэлектрических коэффициентов вблизи МФГ, а также дополнительным внешним вкладом в пьезосигнал, вызванным увеличенной подвижностью доменных стенок. Увеличение остаточной намагниченности, обнаруженное для составов вблизи структурного перехода ромбоэдр–орторомб, в значительной степени обусловлено магнитной структурой орторомбической фазы. Магнитные свойства составов объяснены в модели, предполагающей существование слабого ферромагнетизма, обусловленного взаимодействием Дзялошинского–Мория.

Список литературы

- [1] D. Kan, L. Palova, V. Anbusathaiah, C.J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K.M. Rabe, I. Takeuchi. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1108 (2010).
- [2] Y.H. Chu, Q. Zhan, C.-H. Yang, M.P. Cruz, L.W. Martin, T. Zhao, P. Yu, R. Ramesh, P.T. Joseph, I.N. Lin, W. Tian, D.G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 102 909 (2008).
- [3] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052 905(2006).
- [4] 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).
- [5] I. Sosnowska, T.P. Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C* **15**, 4835 (1982).
- [6] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027 602 (2009).
- [7] X. Chen, G. Hu, W. Wu, C. Yang, Xi Wang, S. Fan. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 948 (2010).
- [8] 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).
- [9] G. Le Bras, P. Bonville, D. Colson, A. Forget, N. Genand-Riondet, R. Tourbot. *Physica B* **406**, 1492 (2011).
- [10] М.В.Б. И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, О.С. Мантыцкая, В.В. Федотова, О.И. Прохненко. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 738 (2008).
- [11] J.-H. Lee, M.-A. Oak, H.J. Choi, J.Y. Son, H.M. Jang. *J. Mater. Chem.* **22**, 1667 (2012).
- [12] O.E. González-Vázquez, J.C. Wojdel, O. Diéguez, J. Íñiguez. *Phys. Rev. B* **85**, 064 119 (2012).
- [13] D. Damjanovic. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 062 906 (2010).
- [14] S.L. Bravina, N.V. Morozovsky, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, J. Costecalde, C. Soyer, D. Remiens, D. Deresmes. *J. Appl. Phys.* **112**, 052 015 (2012).
- [15] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A.M. Bataille, A. Gukasov. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227 602 (2008).
- [16] R. L. White. *J. Appl. Phys.* **40**, 1061 (1969).
- [17] S. Ryu, J.-Y. Kim, Y.-H. Shin, B.-G. Park, J.Y. Son, H.M. Jang. *Chem. Mater.* **21**, 5050 (2009).
- [18] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaya, V.A. Khomchenko, A.L. Kholkin. *Solid State Commun.* **151**, 1686 (2011).