

11,19

Влияние дефицита кобальта на структурный фазовый переход в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$

© С.В. Телегин¹, С.В. Наумов¹, О.Г. Резницких², Е.И. Патраков¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2015 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа исследовано влияние дефицита кобальта на структурный фазовый переход в двойном слоистом кобальтите $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Показано, что введение 5% вакансий кобальта приводит к уменьшению энергии фазового перехода из орторомбической элементарной ячейки (пространственная группа $Pnmm$) в тетрагональную (пространственная группа $P4/mmm$) на 6% и понижению температуры фазового перехода на 11°C по сравнению с характерной для стехиометрического образца $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Предложена модель формирования кобальт-кислородных вакансий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-02-00432) и программы УрО РАН (проект № 15-9-2-4).

1. Введение

Интерес к двойным слоистым кобальтитам с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где Ln — лантаноид) обусловлен следующими аспектами их рассмотрения: 1) сложная фазовая диаграмма, наличие ряда структурных и магнитных переходов, интересные электрофизические свойства [1,2]; 2) высокие электрохимические характеристики и потенциальная возможность использования соединений данного типа в качестве катодов твердо-топливных элементов при промежуточных температурах (IT-SOFC) [3,4]. В связи с этим данные соединения подробно исследуются в последние годы. Соединения $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют перовскитоподобную слоистую кристаллическую структуру, состоящую из квадратных слоев, расположенных вдоль c -оси, в которой ионы Ln и бария располагаются упорядоченно в разных плоскостях следующим образом: $[\text{BaO}] - [\text{CoO}_2] - [\text{LnO}_{6-\delta}] - [\text{CoO}_2]$. За счет упорядочения Ln и Ba простая кубическая перовскитная ячейка с параметром a_p удваивается вдоль оси c , а за счет упорядочения кислородных вакансий происходит упорядочение вдоль оси b . Поэтому элементарная ячейка соответствует формуле $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ („122 c “-фаза). В настоящее время хорошо изучено влияние содержания кислорода на свойства $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [1,2,5,6]. Также в литературе представлен ряд работ, связанных с исследованием свойств слоистых кобальтитов при различных замещениях в катионной подрешетке. Наиболее подробно исследуются замещения кобальта различными $3d$ -элементами (см., например, [7,8]). Исследования катионного разупорядочения в системах с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ представлены меньше. Так, в работе [9] показано, что дефицит Ba в соединении $\text{PrBa}_x\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.94$) приводит

к изменению коэффициента теплового расширения и электрической проводимости благодаря увеличению количества электронных дырок, что приводит к более высоким электрохимическим характеристикам катодов $\text{PrBa}_x\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [9].

Наши эксперименты по выращиванию и исследованию свойств монокристаллов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ показали, что рост монокристаллов слоистых кобальтитов методом бестигельной зонной плавки может сопровождаться испарением кобальта в процессе плавления, при этом сформированная структура является однофазной. Монокристаллы $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ демонстрируют отличные от характерных для стехиометрического по кобальту образца физико-химические свойства [10–12]. Мы предполагаем, что посредством изменения содержания кобальта можно целенаправленно изменять функциональные свойства соединений $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$. Эксперименты на поликристаллических образцах и монокристаллах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ [10,11] и предварительный анализ данных для системы $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ показывают, что наиболее чувствительным к вакансиям в кобальтовой подрешетке оказывается структурный переход $Pnmm \rightarrow P4/mmm$ при $T \sim 450^\circ\text{C}$. Данный фазовый переход обусловлен потерей кислорода при нагревании и равномерным распределением ионов кислорода между пирамидами $[\text{CoO}_5]$ с вакансией $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ в позиции O4 и октаэдрами $[\text{CoO}_6]$ с ионами кислорода O_{O}^x в позиции O3. В результате происходит разупорядочение вдоль оси b , и пространственная группа из орторомбической $Pnmm$ становится тетрагональной $P4/mmm$. Наиболее подробные и систематические исследования этого фазового перехода проведены в работах [13,14]. В [13] показано, что переход $Pnmm \rightarrow P4/mmm$ являет-

ся фазовым переходом первого рода и может оказывать влияние на механизм электропроводности при высоких температурах, т.е. в той температурной области, где предполагается использование двойных кобальтитов как катодов твердооксидных топливных элементов.

В качестве объекта исследования была выбрана система $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1$). Выбор состава $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$ определялся нашими предварительными экспериментами [9], которые показали, что граница существования фазы удвоенного перовскита не превышает значения $x \sim 0.1$. Целью настоящей работы является изучение влияния дефицита кобальта на структурный фазовый переход $Pnmm \rightarrow P4/mmm$ в температурной области $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в образцах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1$).

2. Образцы и методики

Поликристаллические образцы $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ были синтезированы методом Печини [15]. В качестве исходных компонентов были использованы Eu_2O_3 , BaCO_3 , Co . Реагенты были предварительно прокалены (Eu_2O_3 , 900°C), высушены (BaCO_3 , 500°C) и восстановлены в токе водорода (Co , 600°C). Исходные компоненты растворялись в разбавленной азотной кислоте, затем был добавлен эквимольный раствор лимонной кислоты (ЛК) и этиленгликоля (ЭГ) в соотношении 3 (ЛК и ЭГ):1 ион металла. Полученная смесь нагревалась до 80°C при непрерывном перемешивании до полимеризации с получением вязкого материала. Этот материал нагревался в печи при 140°C в течение 4 h для получения аморфного полимера и после этого до 250°C с выдержкой в течение 2 h до обугливания полученной полимерной резины.

Затем образцы были подвергнуты ступенчатому отжигу в интервале температур $900\text{--}1150^\circ\text{C}$ с промежуточным диспергированием. После окончания синтеза все образцы медленно охлаждались с печью (со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов при комнатной температуре и в диапазоне $450\text{--}500^\circ\text{C}$ проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$), оснащенный высокотемпературной приставкой. Нагрев и охлаждение образца в процессе температурных исследований проводились со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{h}$. При каждой исследованной температуре образец выдерживался до получения дифрактограммы, не меняющейся со временем. Съемка проводилась сначала в режиме нагрева, а затем в режиме охлаждения образца для того, чтобы проверить равновесность получаемых данных. Расчеты кристаллической структуры и уточнение структурных параметров по результатам рентгенографических исследований осуществлялись с использованием программного пакета PowderCell 2.3 [16]. Элементный анализ образцов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Inspec F (FEI) с энергодисперсионным спектромет-

ром EDAX. Для определения абсолютного содержания кислорода в исследуемых образцах использовался метод восстановления водородом до исходных оксидов Eu_2O_3 , BaO и металлического кобальта. Синхронный термический анализ, позволяющий выполнить исследование образца одновременно методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), проводился на термоанализаторе Netzsch STA 409 F1 Jupiter в потоке воздуха в температурном интервале $30\text{--}600^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Результаты эксперимента

Синтезированы поликристаллические образцы $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.1$). Элементный анализ показал, что катионный состав образцов близок к номинальному. Нестехиометрия по кислороду при комнатной температуре в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ составила $\delta = 0.50 \pm 0.02$ и 0.65 ± 0.02 для образцов с $x = 0$ и 0.1 соответственно. В результате в образцах с дефицитом и без дефицита кобальта, полученных в одинаковых условиях, наблюдается одинаковая средняя степень окисления ионов кобальта Co^{3+} . На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ и $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$, полученные при комнатной температуре. Полученные образцы являются однофазными, пространственная группа орторомбическая $Pnmm$, параметры элементарной ячейки представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что при создании дефицита кобальта наиболее существенно изменяется параметр c , объем элементарной ячейки растет. На рис. 2 представлены фрагменты ДСК- и ТГ-кривых в температурной области $50\text{--}600^\circ\text{C}$. Вид кривой ДСК для образца состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ является типичным для двойных кобальтитов [17]: на кривых нагрева и охлаждения присутствуют четко выраженные

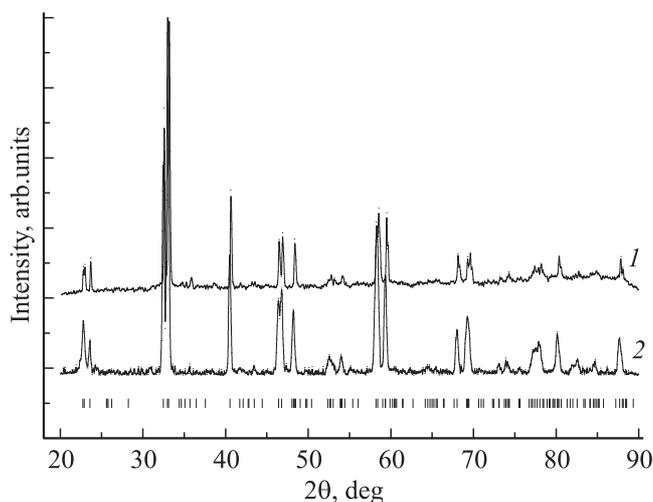


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ (1) и $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$ (2). Позиции пиков показаны штрихами.

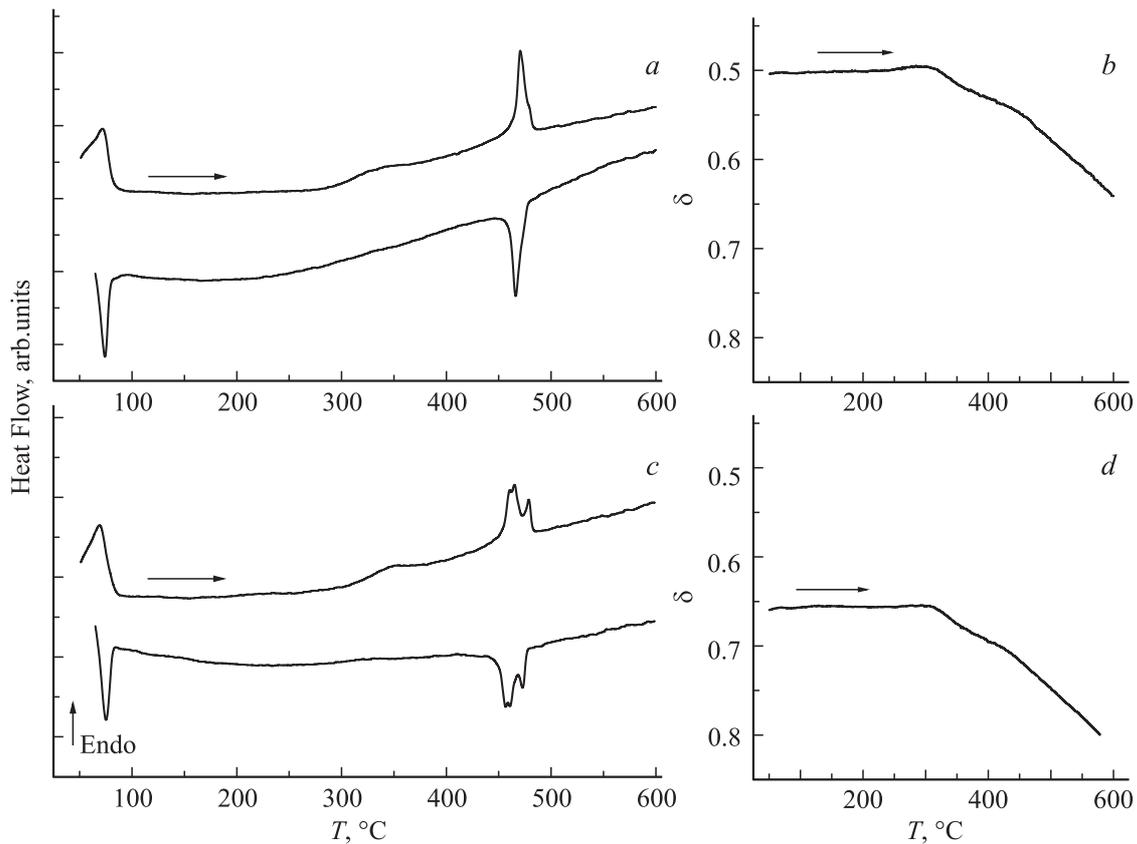


Рис. 2. Фрагменты ДСК-кривых (*a, c*) и зависимости δ от температуры (*b, d*). *a, b* — $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, *c, d* — $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$. Стрелками обозначены кривые нагрева.

тепловые эффекты с максимумами при $T \sim 80$ и $T \sim 460^\circ\text{C}$, которые соответствуют двум известным фазовым переходам. Низкотемпературный переход сопровождается резким и анизотропным изменением параметров, при этом симметрия решетки остается орторомбической. Высокотемпературный переход, как было отмечено ранее, связан с перераспределением ионов кислорода между позициями O3 и O4 [14] и изменением симметрии элементарной ячейки с орторомбической (пространственная группа $Pmmm$) на тетрагональную ($P4/mmm$) [13,14,17].

Из рис. 2 видно, что при дефиците кобальта в образце пик на кривой ДСК, соответствующий высокотемпературному тепловому эффекту, приобретает сложную форму. Следует отметить хорошую воспроизводимость

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки образцов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ и $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$ при комнатной температуре

Состав	$a, \text{Å}$ (± 0.001)	$b, \text{Å}$ (± 0.002)	$c, \text{Å}$ (± 0.002)	$V, \text{Å}^3$
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$	3.881	7.827	7.536	228.96
$\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$	3.884	7.826	7.551	229.52

результатов ДСК: все максимумы, наблюдаемые на кривых нагрева, сохраняются также и на кривых охлаждения с обратным знаком теплового эффекта. Рассмотрим более подробно кривую ДСК в области температур вблизи фазового перехода $Pmmm \rightarrow P4/mmm$. На рис. 3 представлены фрагменты ДСК кривых в температурной области $420\text{--}500^\circ\text{C}$. Температура начала перехода при нагревании для $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ составляет 466°C (при $\delta = 0.55$), для $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$ — 455°C (при $\delta = 0.70$), что соответствует наблюдаемому на высокотемпературных рентгенограммах сдвигу фазового перехода на $\sim 10^\circ\text{C}$. Как показано на рис. 4, структурное превращение для образца $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ происходит в интервале температур $460\text{--}470^\circ\text{C}$ в отличие от $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$, у которого переход наблюдается при $T \sim 450\text{--}460^\circ\text{C}$ (рис. 4 и табл. 2). При охлаждении по данным ДСК температура обратного перехода $P4/mmm \rightarrow Pmmm$ для образцов одинакова и составляет 479°C .

При этом пик на кривой ДСК, соответствующий фазовому переходу в $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$, превращается в триплет с максимумами при $461, 466$ и 480°C . Учитывая форму пика и близость максимумов, мы пренебрегли разделением пиков при 461 и 466°C для образца $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$. Соответственно можно выделить два характерных пика, первый из которых вносит 75% от

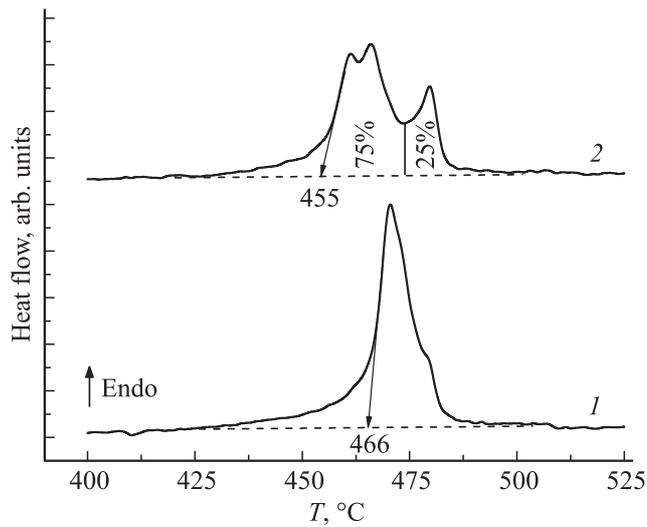


Рис. 3. Фрагменты ДСК-кривых (нагрев) в температурной области 420–500°C: 1 — $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, 2 — $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$. Стрелки указывают температуры начала переходов. Показано разделение площади кривой 2 на 75 и 25%.

Таблица 2. Энергии E и температуры фазового перехода T_{PT} $Pm\bar{m}m \rightarrow P4/m\bar{m}m$, полученные из данных ДСК и рентгеноструктурного анализа (РСА) для образцов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$ (значение кислородной нестехиометрии δ приведено для температур начала фазового перехода).

Состав	$E, \text{J/g}$	$T_{PT}, ^\circ\text{C}$		δ
		ДСК	РСА	
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	3.6	466	460–470	0.55
$\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$	3.4	455	450–460	0.70

общей энергии фазового перехода, а второй — соответственно 25% (рис. 3). Как следует из табл. 2, энергия фазового перехода $Pm\bar{m}m \rightarrow P4/m\bar{m}m$ для состава $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$ меньше, чем для состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, на ~6%.

4. Обсуждение результатов

Характер фазового перехода $Pm\bar{m}m \rightarrow P4/m\bar{m}m$ в случае образцов с дефицитом кобальта $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ более сложный, чем для стехиометрического состава $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Рассмотрим модельную систему, состоящую из 100 элементарных ячеек (схема одной элементарной ячейки в плоскости bc представлена на рис. 5, a) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($Pm\bar{m}m, Z = 2$). Такая система содержит 400 ионов кобальта (Co_{Co}^X), 100 ионов кислорода (O_{O}^X) в позиции O3 и 100 незаполненных позиций O4. При нагревании до температуры фазового перехода происходит частичный выход ионов кислорода из позиции O3. По данным термогравиметрии модельная система теряет 10 ионов кислорода из позиций O3, а 90 заполненных позиций O3 остается. Согласно [14], фазовый переход сопровождается равномерным распределением ионов кислорода между позициями O3 и O4. Таким образом, из 90 ионов кислорода в позиции O3 45 ионов перемещаются в позицию O4, а 45 остаются в позиции O3.

Теперь введем в модельную систему вакансии кобальта (рис. 5, b, c). Мы предполагаем, что вакансии кобальта распределяются равномерно между позициями Co1 и Co2, а связанные с ними дополнительные вакансии кислорода находятся в ближайших позициях. Наиболее вероятным нам представляется образование вакансий в следующих позициях: вакансии в позиции подвижного кислорода O3, а также вакансии в позициях O1 и O2. Последнее предположение основано на близости длин связей O3–Eu–O4 и O1–Ba–O2 (рис. 5).

Таким образом, введение 5% вакансии кобальта в нашей модельной системе приводит к образованию $10V_{\text{Co}1}^{///}$ и $10V_{\text{Co}2}^{///}$ (вакансии кобальта в позициях Co1 и Co2 соответственно) и $10V_{\text{O}1}^{\bullet\bullet}$, $10V_{\text{O}2}^{\bullet\bullet}$, $10V_{\text{O}3}^{\bullet\bullet}$ (вакансии кислорода в соответствующих позициях). 380 ионов

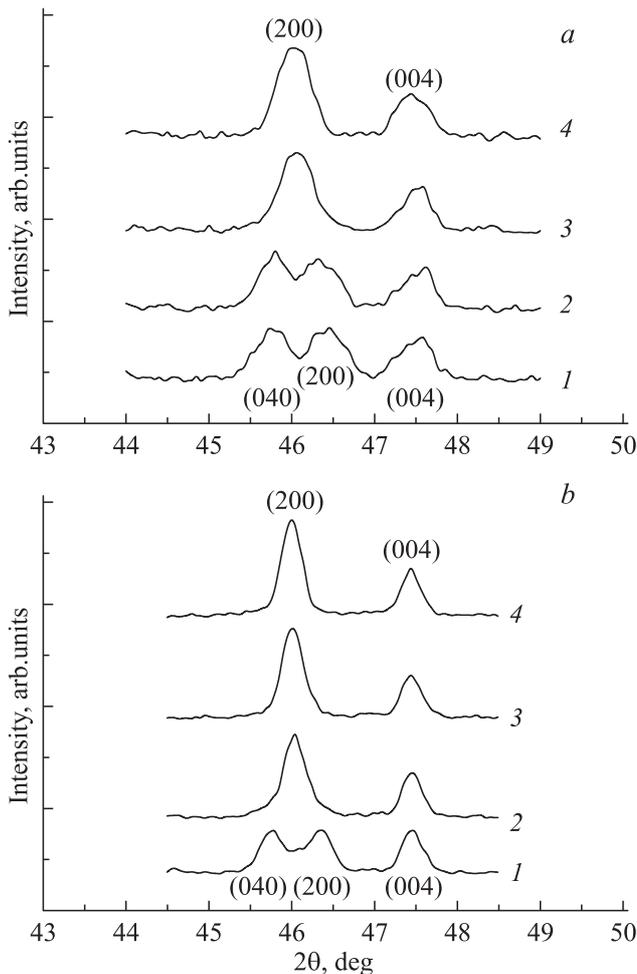


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм образцов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (a) и $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$ (b) при температурах 450 (1), 460 (2), 470 (3) и 500°C (4).

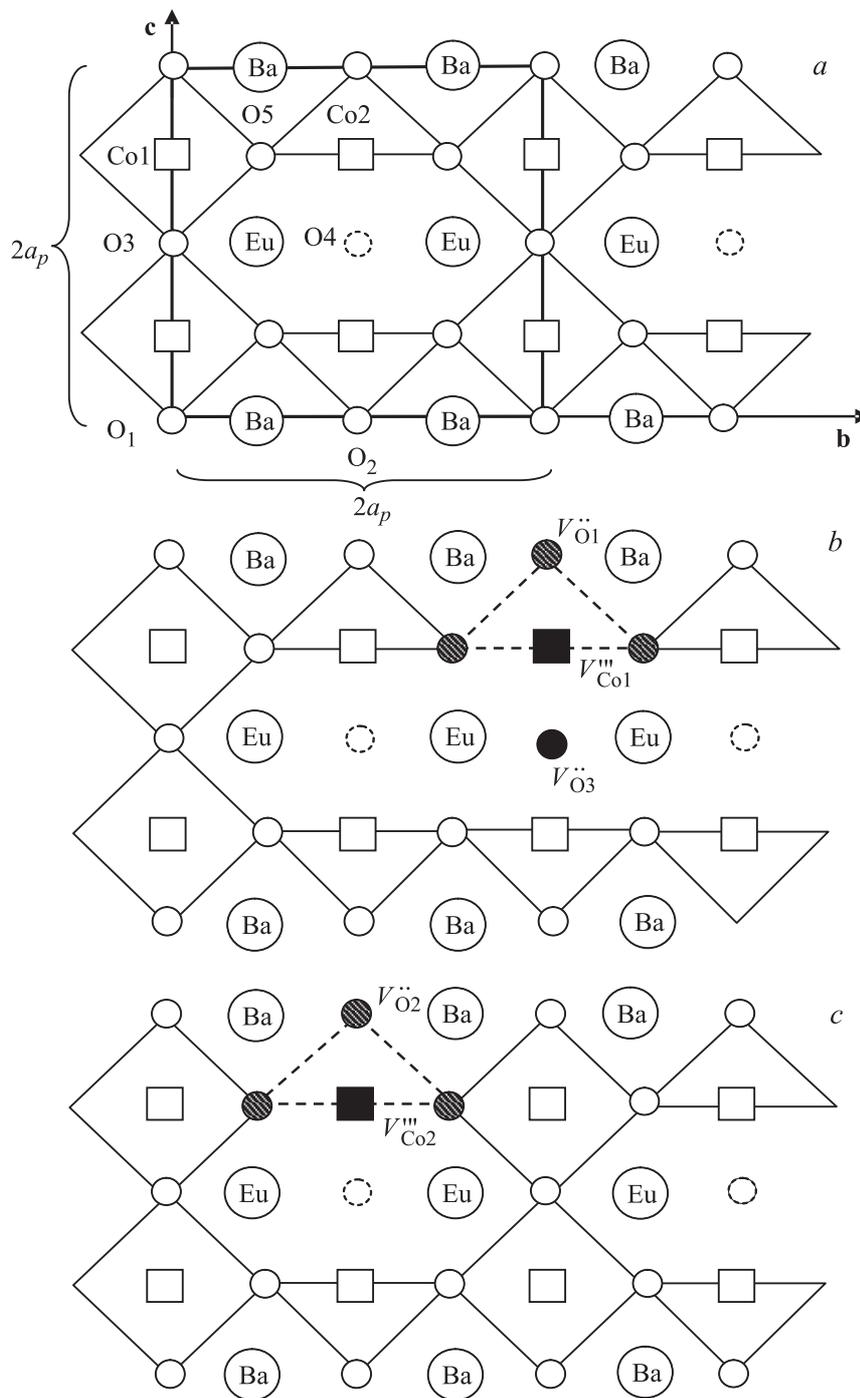


Рис. 5. Схемы образования кобальт-кислородных вакансий (плоскость bc). a — элементарная ячейка $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ (все позиции O4 — свободны, все позиции O3 заняты ионами кислорода), b — модельная система, где вакансия кобальта расположена в позиции Co1 ($V_{\text{Co1}}^{\text{III}}$), c — модельная система, где вакансия кобальта расположена в позиции Co2 ($V_{\text{Co2}}^{\text{III}}$). Заштрихованные позиции кислорода — возможные места формирования кислородных вакансий. Позиции, обозначенные как $V_{\text{O1}}^{\text{II}}$, $V_{\text{O2}}^{\text{II}}$, $V_{\text{O3}}^{\text{II}}$, — наиболее предпочтительные места образования связанных с вакансией кобальта кислородных вакансий.

кобальта ($\text{Co}_{\text{Co1}}^{\text{X}}$ и $\text{Co}_{\text{Co2}}^{\text{X}}$) и 90 ионов кислорода O3 остаются на своих местах. При нагревании до температуры фазового перехода аналогично описанному выше происходит частичный выход кислорода из позиций O3 , и в кобальт-дефицитной модельной системе при этой

температуре остается 80 ионов кислорода в позициях O3 , из которых 40 перескакивают в позицию O4 , а 40 остаются в своей позиции.

Поскольку тепловой эффект фазового перехода, видимый на ДСК, это суммарная энергия всех перескоков

$\text{O3} \rightarrow \text{O4}$ и их влияние на элементарную ячейку, введение 5% вакансий кобальта приводит к уменьшению числа перескоков $\text{O3} \rightarrow \text{O4}$ от 45 для модельной системы $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до 40 для $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{6-\delta}$. Следовательно, разница энергий фазового перехода между стехиометрическим по кобальту образцом и образцом с вакансиями должна составить $\Delta E_{\text{calc}} = (45-40)/45 \cdot 100\% = 11\%$, тогда как $E_{\text{exp}} \approx 6\%$. На основании полученного из простых количественных оценок значения E_{calc} , мы считаем, что наша модель формирования кобальт-кислородных вакансий удовлетворительно описывает реальные процессы. При сравнении E_{calc} и E_{exp} необходимо учитывать, что за основу мы взяли идеальную элементарную ячейку $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в которой не учитывается, например, частичное заполнение позиций кислорода O4 [14].

В результате на основании предположения о равномерном распределении вакансий кобальта между позициями Co1 и Co2 , мы получили модельную систему, в которой

1) δ совпадает с экспериментальной: две вакансии кобальта приводят к образованию трех дополнительных вакансий кислорода;

2) изменение энергии фазового перехода при наличии 5% вакансий кобальта составляет $E_{\text{calc}} = 11\%$.

В то же время одна вакансия кобальта в позиции O3 оказывает существенное влияние на ближайшее окружение. Об этом свидетельствуют образование триплета и соотношение площадей ДСК-пиков для образца $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.35}$. Можно предположить, что ДСК-пики при $461-466^\circ\text{C}$ соответствуют фазовому переходу элементарных ячеек, находящихся под влиянием кобальт-кислородных вакансий. При этом для элементарных ячеек, не подверженных влиянию вакансий, фазовый переход на ДСК-кривой проявляется как пик с максимумом при 470°C (одинаковая температура начала перехода при охлаждении для обоих образцов). В таком случае оказывается, что 5% вакансий в кобальтовой подрешетке влияют на состояние $\sim 3/4$ всей системы кобальт-кислородных связей, участвующих в формировании структурного фазового перехода (рис. 3). Это означает, что вокруг одной элементарной ячейки, в которой расположена вакансия кобальта, формируется область структурных искажений, или кластер, который состоит из нескольких элементарных ячеек. Можно оценить размеры кластера. Из наших предположений о механизме формирования вакансий следует, что 5% вакансий кобальта приводят к образованию 10% вакансий кислорода в позиции O3 . Если считать, что окружение этих ячеек отвечает за 75% вклада в энергию при фазовом переходе, то вакансия оказывает влияние на 7–8 ячеек — ближайших соседей. Тогда получается, что размер кластера соответствует структурной формуле $\sim 3a \times 3b \times 3c$. Такие ячейки претерпевают искажение преимущественно вдоль оси c , имеют больший объем и испытывают фазовый переход при более низкой температуре (табл. 2). Можно предположить, что существование таких кластеров будет сказываться не только на кривых

ДСК, но и на других свойствах, зависящих от состояния иона кобальта или от энергии кобальт-кислородных связей.

Авторы признательны Ю.Э. Турхану за помощь в проведении высокотемпературного рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

- [1] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Phys. Rev. B **71**, 134 414 (2005).
- [2] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. Phys. Rev. B **65**, 180 405 (2002).
- [3] A.J. Jacobson. Chem. Mater. **22**, 660 (2010).
- [4] С.Я. Истомин, Е.В. Антипов. Успехи химии **82**, 686 (2013).
- [5] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Appl. Phys. Lett. **86**, 091 910 (2005).
- [6] D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev. Solid State Ionics **180**, 1620 (2010).
- [7] Y.-K. Tang, C.C. Almasan. Phys. Rev. B **77**, 094 403 (2008).
- [8] B. Raveau, Ch. Simon, V. Caignaert, V. Pralong, F.X. Lefevre. J. Phys.: Condens. Matter. **18**, 10 237 (2006).
- [9] J. Wang, F. Meng, T. Xia, Z. Shi, J. Lian, C. Xu, H. Zhao, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier. Int. J. Hydrogen Energ. **39**, 18 392 (2014).
- [10] С.В. Наумов, С.В. Телегин, Д.С. Цветков, Е.И. Патраков, О.Г. Резницких, В.С. Гавико. Изв. РАН. Сер. физ. **77**, 1513 (2013).
- [11] T.I. Arbuzova, S.V. Telegin, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, O.G. Reznitskih. Solid State Phenom. **215**, 83 (2014).
- [12] Л.В. Номерованная, А.А. Махнев, С.В. Наумов, С.В. Телегин. ФТТ. **57**, 758 (2015).
- [13] L. Mogri, F. Prado, C. Jimenez, A. Caneiro. Solid State Ionics **240**, 19 (2013).
- [14] S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot. Phys. Rev. B **73**, 094 203 (2006).
- [15] M.P. Pechini. US Patent. 3330697 (1967).
- [16] W. Kraus, G. Nolze. J. Appl. Cryst. **9**, 301 (1996).
- [17] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, P. Núñez. Solid State Ionics **179**, 611 (2008).