

11,06,05

## Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$

© Д.В. Карпинский<sup>1</sup>, И.О. Троянчук<sup>1</sup>, В.В. Сиколенко<sup>2,3</sup>, В. Ефимов<sup>2</sup>, Е. Ефимова<sup>2</sup>, М.В. Силибин<sup>4</sup>, Г.М. Чобот<sup>5</sup>, Е. Willinger<sup>6</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>3</sup> Helmholtz-Zentrum-Berlin for Materials and Energy, Berlin, Germany

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия

<sup>5</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Белоруссия

<sup>6</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie, Berlin, Germany

E-mail: karpinsky@physics.by

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2014 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры системы твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  вблизи структурного перехода ромбоэдр—орторомб ( $0.125 \leq x \leq 0.15$ ). Структурные фазовые переходы, вызванные изменением концентрации ионов празеодима и температуры, исследованы методами рентгеновской дифракции, трансмиссионной электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что последовательность изменения кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  при изменении температуры значительно отличается от эволюции кристаллической структуры составов  $\text{BiFeO}_3$  с замещением другими редкоземельными элементами. Исследование кристаллической структуры составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  позволило определить области существования однофазного структурного состояния, а также области сосуществования структурных фаз. Для состава с  $x = 0.125$  в интервале температур вблизи  $400^\circ\text{C}$  обнаружено трехфазное структурное состояние. Полученные результаты позволили установить особенности структурных фазовых переходов составов вблизи морфотропной фазовой границы, при этом твердые растворы на основе феррита висмута демонстрируют значительное улучшение физических свойств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-02-90903 мол\_ин\_нр, 14-32-50010 мол\_нр).

### 1. Введение

В последнее десятилетие мультиферроики на основе феррита висмута с составами вблизи точек концентрационных фазовых переходов вновь стали предметом интенсивных исследований [1–3]. Значительное улучшение физических свойств твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$  вблизи фазовых границ наблюдается при замещении ионов висмута редкоземельными ионами ( $RE = \text{La} - \text{Sm}$ ), при этом увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к последовательности изменения структурных фаз полярная ромбоэдрическая ( $R$ ) — антиполярная орторомбическая ( $O_2$ ) — неполярная орторомбическая ( $O_1$ ) фаза [4,5]. Однако кристаллическая структура составов и последовательность фазовых переходов составов с замещением ионами  $\text{La}$  и  $\text{Pr}$  существенно отличаются от наблюдаемых для составов с другими редкоземельными ионами [6–8]. В твердых растворах с замещением ионами лантана обнаружена несоразмерно модулированная кристаллическая структура [4,6], составы обеих систем характеризуются наличием изотермического структурного перехода.

Механизм изотермического структурного перехода подробно описан в работах [5,9], при этом предполагалось, что нестабильная ромбоэдрическая фаза со временем трансформируется в стабильную антиполярную орторомбическую фазу.

Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  также существенно отличается от структурных изменений, обнаруженных в составах  $\text{BiFeO}_3$  с замещением другими редкоземельными ионами [10,11]. Авторы полагают, что при повышении температуры в составах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  может формироваться трехфазное структурное состояние, при котором сосуществуют ромбоэдрическая фаза и две орторомбические фазы. Предположение о сосуществовании нескольких структурных фаз согласуется с результатами работ [12,13]. Формирование трехфазного структурного состояния, стабильного в определенном интервале температур, может быть обусловлено термодинамически нестабильным состоянием одной или нескольких структурных фаз.

В настоящей работе проведены исследования, направленные на определение температурной эволю-

ции кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  с составами вблизи морфотропной фазовой границы. Основными задачами исследования являются уточнение кристаллической структуры составов, установление температурных интервалов устойчивости структурных фаз, а также выявление факторов, определяющих температурные фазовые переходы. Информация о точной кристаллической структуре твердых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$ , а также уточнение факторов, определяющих структурную стабильность составов вблизи фазовых границ, являются предметом фундаментальных исследований и представляют интерес для получения новых функциональных материалов.

## 2. Эксперимент

Синтез поликристаллических образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.125, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) проводился методом двухступенчатого твердофазного синтеза [5]. В качестве исходных реагентов использовались простые оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксиды, взятые в стехиометрическом соотношении, смешивались в планетарной мельнице (RETSCHE PM 200). Температура синтеза изменялась в диапазоне  $930\text{--}1030^\circ\text{C}$  (повышалась с увеличением содержания празеодима), после синтеза образцы закаливались при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре PANalytical X'Pert, оборудованном температурной камерой Anton Paar (с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения). Анализ дифракционных данных проводился методом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf [14]. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводились в потоке воздуха на установке SETSYS 16/18. Исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения проводились с использованием микроскопа FEI TITAN 80-300.

## 3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  при комнатной температуре. Рентгеновские дифрактограммы, полученные при комнатной температуре для  $\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeO}_3$  были успешно интерпретированы в предположении однофазного структурного состояния состава и ромбоэдрического типа искажения элементарной ячейки с использованием пространственной группы  $R3c$ . При увеличении концентрации ионов-заместителей происходит формирование орторомбической фазы (пр. гр.  $Pnam$ ), аналогичной орторомбической фазе состава  $\text{PbZrO}_3$ , в котором взаимное смещение ионов обуславливает антисегнетоэлектрический порядок [15–17]. Кристаллическая структура составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  в диапазоне концентраций  $0.12 \leq x \leq 0.15$  характеризуется сосуществованием полярной ромбоэдрической фазы ( $R$ -фаза) и антиполярной орторомбической фазы ( $O_2$ -фаза). Следует отметить,

что анализ кристаллической структуры составов проводился с учетом изотермического фазового перехода, обнаруженного в данных составах [9].

Дальнейшее увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к стабилизации однофазного состояния с антиполярной орторомбической структурой ( $O_2$ -фаза). Дифрактограммы твердых растворов с концентрацией празеодима  $0.15 < x < 0.25$  успешно описаны с использованием пространственной группы  $Pnam$ . В диапазоне концентраций  $0.2 < x < 0.25$  кристаллическая структура составов характеризуется отсутствием учетверения  $c$ -параметра кристаллической решетки, и метрика элементарной ячейки составов соответствует выражению  $\sqrt{2}a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p \cdot 2a_p$ , где  $a_p$  — параметр решетки „идеальной“ структуры перовскита. Дифракционные данные, полученные при комнатной температуре, находятся в соответствии с результатами предыдущих исследований [4,18].

Исследование эволюции кристаллической структуры твердых растворов вблизи концентрационного фазового перехода  $R\text{--}O_2$  представляет наибольший интерес, так как данные составы характеризуются значительным улучшением диэлектрических и магнитных свойств по сравнению с исходным составом  $\text{BiFeO}_3$ . Температурные исследования кристаллической структуры составов вблизи фазовой границы позволяют определить факторы, обуславливающие изменение структуры при неизменном химическом составе твердых растворов. Исследования, представленные в настоящей работе, сфокусированы на двух наиболее характерных твердых растворах:  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{FeO}_3$ . Структура указанных составов при комнатной температуре характеризуется сосуществованием ромбоэдрической и орторомбической фаз с соотношением  $R:O_2$ , равным 3:1 и 1:9. Поскольку учетверение  $c$ -параметра антиполярной орторомбической ячейки весьма слабо выражено в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$ , уточнение параметров кристаллической структуры данного состава проводилось с использованием пространственной группы  $Pbam$ .

3.2. Температурные изменения кристаллической структуры твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ . Рентгеноструктурные данные свидетельствуют об уменьшении доли антиполярной орторомбической фазы в обоих составах при увеличении температуры, в то же время доля ромбоэдрической фазы пропорционально увеличивается. Дифракционные данные указывают на постепенное увеличение параметров решетки состава с  $x = 0.125$  при увеличении температуры до  $350^\circ\text{C}$ , дифракционные пики, связанные с учетверением  $c$ -параметра, становятся практически незаметными при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  (рис. 1). Таким образом, выше указанной температуры орторомбическая фаза состава может быть успешно описана с использованием пространственной группы  $Pbam$  с метрикой  $\sqrt{2}a_p \cdot 2\sqrt{2}a_p \cdot 2a_p$ , характерной для кристаллической структуры составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  с  $x > 0.25$  при комнатной температуре [5,19]. Доля орторомбической фазы

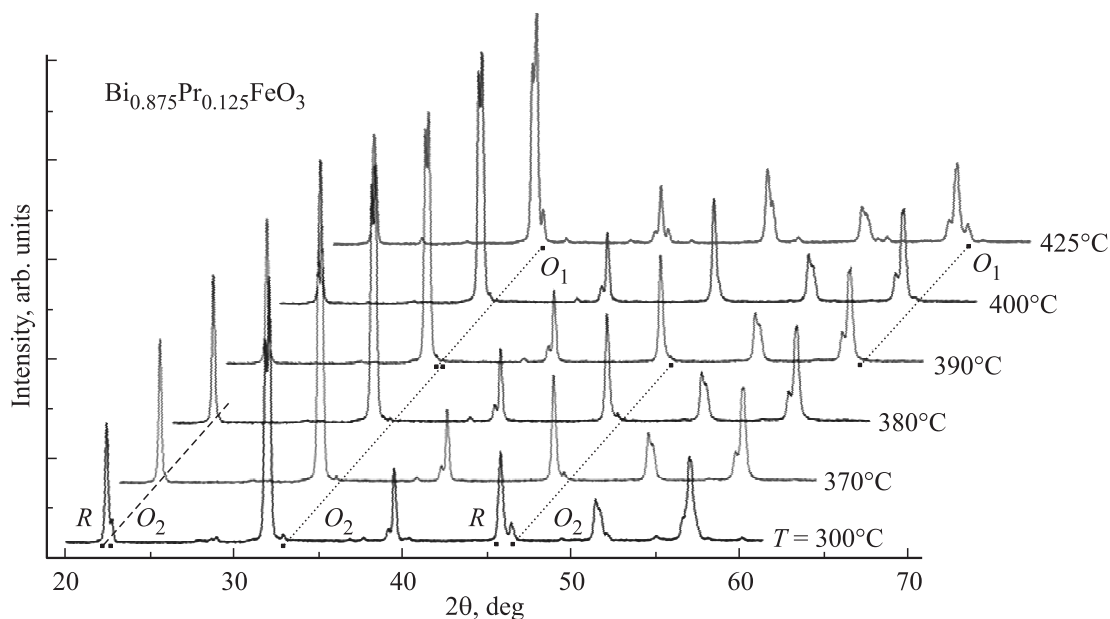


Рис. 1. Рентгенограммы состава  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$ , полученные при различных температурах.

постепенно уменьшается с увеличением температуры (рис. 1) и становится равной 15% при  $T = 350^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении температуры появляется новая орторомбическая фаза ( $O_1$ ), которая успешно описывается с использованием centrosymmetric пространственной группы  $Pnma$ . В узком температурном интервале около  $390^\circ\text{C}$  обнаружено сосуществование трех структурных фаз ( $R$ ,  $O_2$ ,  $O_1$ ). Существование трехфазного структурного состояния, стабильного в некотором температурном интервале, согласуется с принципами классической термодинамики, если предположить, что одна из структурных фаз находится в неравновесном состоянии. Аналогичная идея была предложена в работе [9], в которой исследовалось изменение кристаллической структуры составов  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  вблизи морфотропной фазовой границы с течением времени.

Сосуществование трех структурных фаз при температурах около  $390^\circ\text{C}$  также было подтверждено температурными исследованиями методом трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). HRTEM-изображения, представленные на рис. 2, получены на одном кристаллическом зерне размером около 40 nm, цифрами обозначены области разных структурных фаз. Для обозначенных участков HRTEM-изображения были проведены быстрые преобразования Фурье (FFT). Анализ полученных данных подтверждает структурную симметрию фаз, определенную методом дифракции рентгеновского излучения. Область 1 соответствует ромбоэдрической фазе, область 2 — антиполярной орторомбической фазе, а область 3 — неполярной орторомбической фазе. Анализ HRTEM-изображений, полученных при различных температурах, позволил определить температурную эволюцию структурных фаз, в частности структурных

преобразований состава с  $x = 0.125$  вблизи трехфазного структурного состояния. Температурный диапазон трехфазного структурного состояния, оцененный на основании данных трансмиссионной электронной микроскопии ( $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ), значительно шире аналогичного диапазона, оцененного на основании данных рентгеноструктурных исследований. Различие температурных интервалов сосуществования структурных фаз может быть объяснено локальным характером HRTEM-иссле-

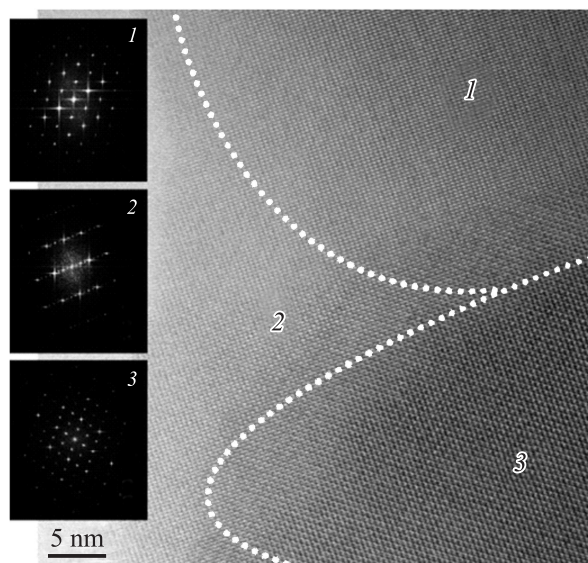
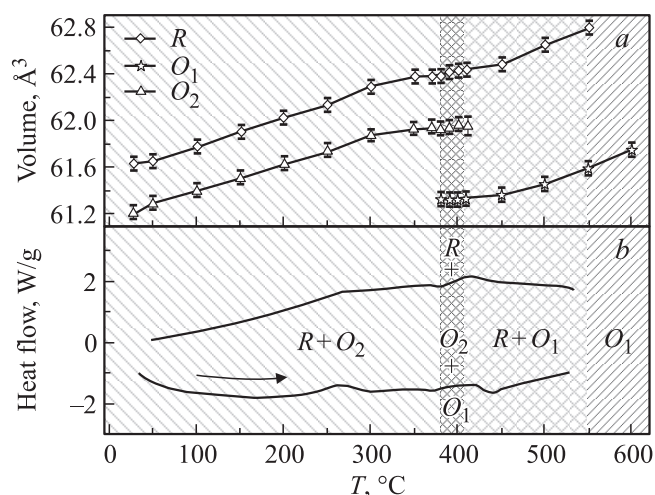


Рис. 2. HRTEM-изображение при  $T = 390^\circ\text{C}$  (пунктирной линией выделены области разных структурных фаз). На вставках представлены результаты FFT образов, полученных на соответствующих областях HRTEM-изображения.



**Рис. 3.** *a*) Температурное изменение объема элементарной ячейки структурных фаз состава  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$  (на формульную единицу). *b*) Температурные зависимости DSC, области существования структурных фаз заштрихованы и обозначены соответствующими буквами.

дований, которые являются более чувствительными к структурным неоднородностям состава.

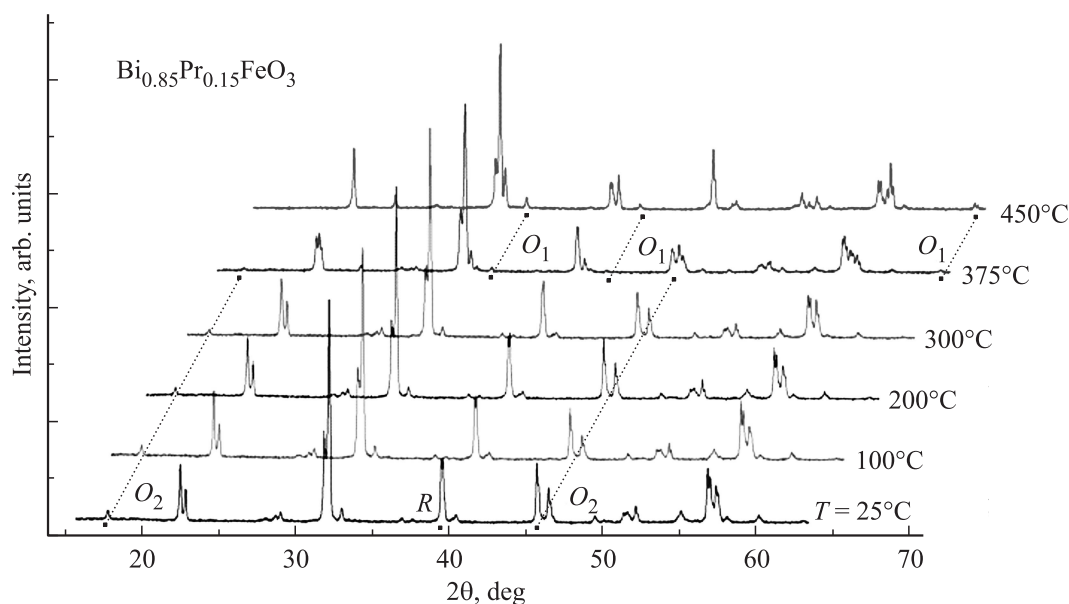
Изменение кристаллической структуры в температурной области сосуществования трех фаз детально проанализировано в следующем подразделе. Присутствие антиполярной орторомбической фазы сохраняется до температур  $410^\circ\text{C}$ , доля неполярной орторомбической фазы быстро возрастает при повышении температуры. Параметры элементарной ячейки ромбоэдрической и неполярной орторомбической фаз постепенно увеличиваются с ростом температуры до  $550^\circ\text{C}$ . Выше указанной температуры ромбоэдрическая фаза исчезает и

стабилизируется однофазное состояние с неполярной орторомбической структурой (рис. 3).

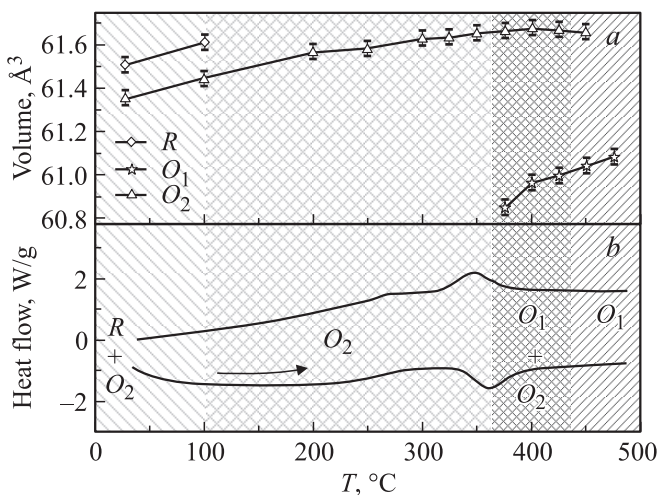
Температурная эволюция кристаллической структуры состава  $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{FeO}_3$  существенно отличается от структурных изменений в  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$ . Доля ромбоэдрической фазы (около 10% при комнатной температуре) постепенно уменьшается с ростом температуры. При температурах выше  $100^\circ\text{C}$  не было обнаружено следов ромбоэдрической фазы, и состав характеризуется однофазной орторомбической структурой в температурном интервале до  $350^\circ\text{C}$ . Анализ дифрактограмм состава с  $x = 0.15$ , полученных при температуре  $350^\circ\text{C}$ , свидетельствует о появлении новых структурных пиков с весьма малой интенсивностью. Появившиеся дифракционные пики относятся к неполярной орторомбической структуре с метрикой  $\sqrt{2}a_p \cdot 2a_p \cdot \sqrt{2}a_p$  (рис. 4).

Дифракционные пики антиполярной орторомбической фазы исчезают при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ . Таким образом, можно предположить, что структурное преобразование в неполярную орторомбическую фазу происходит в температурном интервале  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ . В то же время тщательный анализ дифрактограмм свидетельствует о небольшой асимметрии дифракционных пиков при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ ; таким образом, присутствие антиполярной орторомбической фазы сохраняется до температуры  $450^\circ\text{C}$ . Выше указанной температуры кристаллическая структура состава может быть интерпретирована как однофазная орторомбическая (пр. гр.  $Pnma$ ).

Различный характер структурных переходов, обнаруженных в составах с  $x = 0.125$  и  $0.15$ , подтверждается результатами исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Результаты DSC, полученные для состава с  $x = 0.15$ , указывают на существование выраженной аномалии вблизи  $360^\circ\text{C}$  (рис. 5).



**Рис. 4.** Рентгенограммы состава  $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{FeO}_3$ , полученные при различных температурах.



**Рис. 5.** *a)* Изменение объема элементарной ячейки структурных фаз состава  $\text{Bi}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{FeO}_3$  (на формульную единицу). *b)* Температурные зависимости DSC, области существования структурных фаз заштрихованы и обозначены соответствующими буквами.

Данная аномалия связана со структурным переходом из антиполярной в неполярную орторомбическую фазу, в составе с  $x = 0.125$  подобный переход наблюдается вблизи  $380^\circ\text{C}$ , что практически совпадает с температурой магнитного перехода [5,19,20]. Величины аномалий, наблюдаемых в составах с  $x = 0.125$  и  $0.15$ , согласуются с соотношением структурных фаз  $O_2/O_1$ , оцененным из дифракционных данных. Структурный переход из ромбоэдрической в неполярную орторомбическую фазу в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{FeO}_3$  завершается при температурах около  $550^\circ\text{C}$ , при этом объем элементарной ячейки резко уменьшается ( $\Delta V \approx 1.5\%$ ) (рис. 3, *a*). Данный переход наиболее быстро протекает вблизи  $T \approx 440^\circ\text{C}$ , что сопровождается аномалией на зависимости DSC, при этом теплообмен значительно меньше, чем в случае перехода между двумя орторомбическими фазами (рис. 3, *b*).

**3.3. Трехфазное структурное состояние.** Анализ изменения кристаллической структуры составов с  $x = 0.125$  и  $0.15$  позволяет сделать предположение, что доминирующая ромбоэдрическая фаза и большое количество структурных дефектов состава обуславливают формирование уникального состояния, при котором сосуществуют три структурные фазы. Сосуществование структурных фаз сопровождается уменьшением модуля упругости и приводит к улучшению пьезоэлектрических свойств, что подтверждается измерениями методом сканирующей атомно-силовой микроскопии в режиме пьезоотклика [16]. Существенное улучшение электромеханических свойств также было обнаружено в твердых растворах  $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с составами вблизи морфотропной фазовой границы [9,21], что согласуется с результатами теоретических исследований [22,23].

Существование трехфазного состояния в составе с  $x = 0.125$  в указанном температурном диапазоне может быть обусловлено термодинамически нестабильным состоянием антиполярной орторомбической фазы. Близость структурных параметров ромбоэдрической и антиполярной орторомбической фаз, а также высокая дефектность кристаллической структуры состава способствуют сосуществованию структурных фаз в указанном температурном диапазоне. Особенности формирования трехфазного структурного состояния были определены с помощью анализа кристаллической структуры состава с  $x = 0.125$  при изменении температуры в диапазоне  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ . В температурных интервалах возможного сосуществования нескольких структурных фаз рентгеновские дифрактограммы были записаны с шагом  $10^\circ\text{C}$ .

В температурном диапазоне существования трехфазного структурного состояния для состава с  $x = 0.125$  ( $380\text{--}410^\circ\text{C}$ ) *b*-параметр антиполярной орторомбической фазы уменьшается, при этом объем элементарной ячейки практически не изменяется (рис. 3, *a*). Следует отметить, что уменьшение *b*-параметра связано с уменьшением антиполярного смещения ионов вдоль соответствующей оси орторомбической ячейки. Антиполярное смещение характеризуется отношением  $b/2a$ , которое с повышением температуры до  $410^\circ\text{C}$  уменьшается до единицы. В рассматриваемом интервале температур ( $380\text{--}410^\circ\text{C}$ ) *b*-параметр неполярной орторомбической фазы увеличивается, *c*- и *a*-параметры уменьшаются, при этом объем элементарной ячейки остается практически неизменным. Объем ромбоэдрической ячейки последовательно увеличивается в указанном температурном интервале (рис. 3, *a*).

Анализ изменения кристаллической структуры антиполярной и неполярной орторомбических фаз в диапазоне трехфазного структурного состояния состава с  $x = 0.125$  позволил уточнить механизм фазового перехода в составах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ . Рентгеновские дифрактограммы состава с  $x = 0.125$  предполагают постепенное уменьшение антиполярного смещения с возрастанием температуры и его исчезновение при  $410^\circ\text{C}$ . Трансформация из антиполярной орторомбической в неполярную орторомбическую структуру сопровождается преобразованием элементарной ячейки, при этом в фазе  $O_2$  *b*-параметр уменьшается в 2 раза.

Указанные изменения кристаллической структуры предполагают, что наиболее вероятным сценарием структурного перехода  $O_2\text{--}O_1$  является преобразование антиполярной орторомбической структуры в неполярную структуру, которое сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки на 1%. Следует учесть, что группа *Pnma* является максимальной подгруппой группы *Pbam*. Принимая во внимание число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку при использовании пространственных групп *Pbam* и *Pnma* (8 и 4 соответственно), а также одинаковый порядок соответствующих точечных групп, можно предположить, что рассматриваемый структурный переход носит непрерывный характер.

#### 4. Заключение

Проведены исследования структурных переходов, вызванных изменением температуры и концентрации ионов-заместителей в твердых растворах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  вблизи фазовой границы антиполярной орторомбической и полярной ромбоэдрической фаз. Температурные дифракционные данные позволили уточнить области существования однофазного структурного состояния и сосуществования фаз. Для состава с  $x = 0.125$  в интервале температур вблизи  $400^\circ\text{C}$  обнаружено трехфазное структурное состояние, что подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований, а также данными трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения. Особый характер структурного перехода, обнаруженного в составе с  $x = 0.125$ , обусловлен сосуществованием доминирующей ромбоэдрической фазы и метастабильной антиполярной орторомбической фазы, что приводит к уменьшению модулей упругости составов вблизи фазовых переходов. Низкая структурная устойчивость доминирующей ромбоэдрической фазы обуславливает улучшение электромеханических свойств составов вблизи фазовой границы.

#### 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**, 102909 (2008).
- [3] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052905 (2006).
- [4] D.A. Rusakov, A.M. Abakumov, K. Yamaura, A.A. Belik, G. Van Tendeloo, E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.* **23**, 285 (2011).
- [5] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, O.S. Mantyskaya, N.V. Tereshko, V.N. Shut. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4502 (2011).
- [6] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaya, V.A. Khomchenko, A.L. Kholkin. *Solid State Commun.* **151**, 1686 (2011).
- [7] V.A. Khomchenko, J.A. Paixão, B.F.O. Costa, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, I.O. Troyanchuk, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann. *Cryst. Res. Technol.* **46**, 238 (2011).
- [8] S. Karimi, I.M. Reaney, I. Levin, I. Sterianou. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112903 (2009).
- [9] I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, M.V. Bushinsky, V.A. Khomchenko, G.N. Kakazei, J.P. Araujo, M. Tovar, V. Sikoленко, V. Efimov, A.L. Kholkin. *Phys. Rev. B* **83**, 054109 (2011).
- [10] J.-H. Lee, H.J. Choi, D. Lee, M.G. Kim, C.W. Bark, S. Ryu, M.-A. Oak, H.M. Jang. *Phys. Rev. B* **82**, 045113 (2010).
- [11] Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г.М. Чобот, В.В. Сиколенко, В. Ефимов, М. Товар. *ФТТ* **56**, 673 (2014).
- [12] C. Beekman, W. Siemons, T.Z. Ward, M. Chi, J. Howe, M.D. Buegalski, N. Balke, P. Maksymovych, A.K. Farrar, J.B. Romero, P. Gao, X.Q. Pan, D.A. Tenne, H.M. Christen. *Adv. Mater.* **25**, 5561 (2013).
- [13] S.B. Emery, C.-J. Cheng, D. Kan, F.J. Rueckert, S.P. Alpay, V. Nagarajan, I. Takeuchi, B.O. Wells. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152902 (2010).
- [14] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [15] K. Fujii, H. Kato, K. Omoto, M. Yashima, J. Chen, X. Xing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6779 (2013).
- [16] S. Teslic, T. Egami. *Acta Cryst. B* **54**, 750 (1998).
- [17] A.M. Glazer, K. Roleder, J. Dec. *Acta Cryst. B* **49**, 846 (1993).
- [18] I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R.T. Smith, I.M. Reaney. *Chem. Mater.* **23**, 2166 (2011).
- [19] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, D.V. Karpinsky, J.A. Paixao. *J. Mater. Sci.* **47**, 15/78 (2012).
- [20] N. Kumar, N. Panwar, B. Gahtori, N. Singh, H. Kishan, V.P.S. Awana. *J. Alloys Comp.* **501**, L29 (2010).
- [21] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, V. Sikoленко, V. Efimov, A.L. Kholkin. *J. Appl. Phys.* **113**, 187218 (2013).
- [22] D. Damjanovic. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 062906 (2010).
- [23] O.E. González-Vázquez, J.C. Wojdeł, O. Diéguez, J. Íñiguez. *Phys. Rev. B* **85**, 064119 (2012).