

08,04

О возможности введения примеси железа в узлы A в SrTiO₃

© И.А. Случинская, А.И. Лебедев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2021 г.

Принята к публикации 13 ноября 2021 г.

Изучено локальное окружение и зарядовое состояние примеси Fe в титанате стронция методами XAFS-спектроскопии. Исследовано влияние температуры отжига и отклонения от стехиометрии на возможность введения примеси в узлы A и B структуры перовскита. Результаты, полученные при анализе рентгеновских данных, спектров XANES и спектров EXAFS, дают основания полагать, что при высокой температуре отжига примесные атомы железа, по крайней мере частично (до 30%), входят в узлы A в SrTiO₃. Полученные результаты согласуются с результатами расчетов из первых принципов, согласно которым примесь Fe в узле A проявляет сильную нецентральность (смещение $\sim 1 \text{ \AA}$), аналогичную ранее установленной в образцах SrTiO₃, легированных Mn и Co.

Ключевые слова: титанат стронция, железо, легирование, XAFS, нецентральные атомы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52095.242

1. Введение

Поиск новых мультиферроиков — многофункциональных материалов, открывающих новые возможности для современной электроники и спинтроники — в настоящее время является актуальной задачей. В частности, это касается поиска новых магнитных нецентральных примесей, легирование которыми может приводить к магнитоэлектрическому взаимодействию их дипольных и магнитных моментов.

Оксиды со структурой перовскита, имеющие общую формулу ABO₃, уже давно являются предметом интенсивных исследований благодаря своим уникальным свойствам — от сегнетоэлектричества и пьезоэлектричества до колоссального магнитосопротивления и мультиферроидных свойств [1]. Среди этих оксидов большое значение имеет титанат стронция SrTiO₃, электрические, оптические, термоэлектрические и сверхпроводящие свойства которого могут быть использованы или уже используются в различных электронных и других устройствах [2–7]. Представляют интерес также фотокаталитические и сенсорные свойства легированного SrTiO₃ [8–10].

Для получения мультиферроидных свойств в кристалле должны одновременно присутствовать магнитные и дипольные моменты. Легирование SrTiO₃ магнитными примесями переходных 3d-элементов позволяет создать магнитные моменты и тем самым расширить функциональные возможности материала за счет управления его свойствами с помощью магнитного поля. Однако положение примесных атомов в кристаллической решетке и их локальное окружение могут существенно влиять на величину магнитных моментов. Кроме того, для 3d-элементов характерна возможность их существования в нескольких зарядовых состояниях, которые

зависят от положения и локального окружения этих атомов, а также присутствия в образцах других доноров и акцепторов. Поэтому при исследовании таких легированных образцов возникает необходимость изучения локального окружения атомов 3d-элементов.

Для создания дипольных моментов можно попытаться использовать идею нецентральности примеси. Нецентральность возможна, если примесь замещения входит в узел A структуры перовскита, поскольку ионные радиусы всех 3d-элементов намного меньше, чем у стронция. В настоящей работе мы проанализируем возможность вхождения Fe в узел A и смещения атома в нецентральное положение.

Титанат стронция, легированный 3d-элементами, изучается начиная с 60-х годов. Долгое время считалось, что 3d-элементы в SrTiO₃ замещают только атомы Ti благодаря близости их ионных радиусов. Первые результаты, указывающие на возможность вхождения атомов 3d-элементов в узел A, были получены для примеси марганца. Эти исследования начались с обнаружения необычных релаксаций диэлектрической проницаемости в образцах SrTiO₃(Mn) [11,12]. Изучение условий появления этих релаксаций привели сначала к предположению [13], а затем и прямому доказательству методом EXAFS-спектроскопии вхождения марганца в узел A [14–18]. Технологическими условиями для этого оказались отклонение от стехиометрии в сторону избытка титана и высокая температура отжига [13–17]. Термообработка в восстановительной атмосфере также способствовала вхождению марганца в узлы A [17,18]. Интерес к титанату стронция, легированному Mn, был стимулирован работами, показавшими появление у него мультиферроидных свойств [19,20].

Несколько позже, используя аналогичный подход к синтезу образцов и технику EXAFS-спектроскопии,

нами были получены и исследованы образцы SrTiO_3 с нецентральной примесью кобальта [21,22].

Наш интерес к образцам, легированным железом, обусловлен тем, что диэлектрические измерения на керамических образцах $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$ с намеренно созданным дефицитом стронция [23] обнаружили такие же релаксационные явления, как и в образцах, легированных нецентральными примесями Mn и Co. Это могло указывать на появление нецентральных атомов железа.

Исследованию титаната стронция, легированного железом, посвящено большое число работ. Считается, что эти образцы представляют собой образцы твердого раствора между ферритом стронция SrFeO_3 и титаната стронция SrTiO_3 , то есть замещение происходит в узле *B*. Вследствие различия в зарядовых состояниях ионов титана (Ti^{4+}) и части атомов железа, находящихся в состоянии Fe^{3+} , в обсуждаемых образцах обычно присутствуют вакансии кислорода, которые поддерживают электронейтральность образцов. Эта особенность легирования и присутствие в синтезированных на воздухе образцах атомов железа в двух зарядовых состояниях (Fe^{4+} и Fe^{3+}) приводит к смешанной (электронной и ионной) проводимости, которая важна для разработки твердых электролитов, топливных элементов, электрохимических сенсоров (датчиков кислорода) и катализаторов [24]. Исследование фотохромного эффекта в легированном железом титанате стронция [25] и последующее обнаружение возможности управления этим эффектом с помощью электрического поля [26] сделали этот материал претендентом на его использование в устройствах резистивной памяти с произвольным доступом (ReRAM).

Образцы $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$ довольно подробно исследовались методами XAFS-спектроскопии. В работах [26,27] с помощью XAFS-спектроскопии, ЭПР, рамановского рассеяния и теоретических расчетов в образцах, полученных в различных условиях, было оценено соотношение числа атомов железа в зарядовых состояниях +4 и +3, а также соотношение числа изолированных ионов Fe^{3+} и их комплексов с ближайшей вакансией кислорода. В этих же работах были определены межатомные расстояния в локальном окружении атомов Fe. Небольшое увеличение фактора Дебая–Уоллера для ионов Fe^{4+} было объяснено эффектом Яна–Теллера, который был подтвержден расчетами из первых принципов [28]. Анализ окологрешной структуры в спектрах рентгеновского поглощения (XANES) в области *L*-края поглощения Fe тонких пленок $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$, полученных методом импульсного лазерного напыления [29], позволил установить, что железо в этих образцах присутствует в виде смеси зарядовых состояний +2 и +3. Отжиг пленок в вакууме приводил к увеличению отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Различие результатов, полученных на объемных образцах и тонких пленках, объяснялось специфической дефектной структурой тонких пленок, вызванной их получением в неравновесных условиях.

Для выяснения возможности вхождения примеси Fe в узел *A* титаната стронция нами были использованы

те же условия синтеза, что и в наших более ранних исследованиях нецентральных примесей Mn и Co в SrTiO_3 . Полученные образцы исследовались методом XAFS-спектроскопии. Результаты измерений анализировались с учетом результатов расчетов из первых принципов, с помощью которых были построены теоретические модели примесных центров, с которыми мы могли, судя по литературным данным, встретиться в эксперименте.

2. Эксперимент и техника расчетов

Образцы SrTiO_3 , легированные Fe с концентрацией примесей 2–3% и различными отклонениями от стехиометрии, получались методом твердофазного синтеза. Исходными компонентами служили SrCO_3 , нанокристаллический TiO_2 , полученный гидролизом тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C , и Fe_2O_3 . Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне и отжигались на воздухе в корундовых тиглях при 1100°C в течение 8 h. Полученные порошки снова перетирались и повторно отжигались в тех же условиях. Ряд образцов был дополнительно отожжен на воздухе при 1500°C в течение 2 h. Для введения примесей в узлы *A* или *B* структуры перовскита состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии соответственно в сторону избытка титана или стронция.

Рентгеновские спектры поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и окологрешной структуры (XANES) записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции на *K*-крае поглощения Fe (7.112 keV) при 300 K на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY (энергия электронов 1.7 GeV ; максимальный ток пучка 290 mA). Излучение монохроматизировалось двукристалльным монохроматором $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с ориентацией (111). Интенсивность падающего на образец излучения (I_0) измерялась с помощью ионизационной камеры. Интенсивность флуоресцентного излучения I_f измерялась кремниевым дрейфовым детектором RÖNTEC, работающим в энергодисперсионном режиме. Порошки наносились на поверхность ленты скотч, которая затем складывалась, чтобы получить оптимальную толщину образца.

Выделение осциллирующей функции EXAFS $\chi(k)$ из спектров возбуждения флуоресценции $\mu(E) = I_f/I_0$ (здесь E — энергия рентгеновского кванта) осуществлялось традиционным способом [30,31]. После вычитания фона перед краем поглощения с помощью сплайнов выделялась монотонная часть спектра $\mu_0(E)$ и рассчитывалась зависимость $\chi = (\mu - \mu_0)/\mu_0$ как функция волнового вектора фотоэлектрона $k = (2m(E - E_0)/\hbar^2)^{1/2}$. За начало отсчета энергии фотоэлектрона E_0 принималась энергия, отвечающая точке перегиба на кривой $\mu(E)$. Спектры EXAFS обрабатывались с помощью широко используемого программного пакета IFEFFIT [32] аналогично работам [21,33]. Для каждого образца записывалось 3–4 спектра, которые затем независимо обрабатывались, а полученные зависимости $\chi(k)$ усреднялись. Детали обработки данных приведены в работе [31].

Локальное окружение ионов Fe в различных теоретических моделях

Модель	S	Координационная сфера						
		1	2	3	4	5	6	7
Нецентральный ион Fe ²⁺ в узле А, смещение [100]	2	2.027 (4O)	2.963 (4Ti)	3.048 (1Sr)	3.170 (4O)	3.633 (4O)	3.818 (4O)	4.021 (4Ti)
Нецентральный ион Fe ²⁺ в узле А, смещение [110]	2	2.104 (4O)	2.156 (1O)	2.815 (2Ti)	3.195 (2O)	3.377 (2Sr)	3.434 (4O)	3.437 (4Ti)
Нецентральный ион Fe ²⁺ в узле А, смещение [111]	2	2.013 (3O)	2.607 (1Ti)	2.936 (6O)	3.233 (3Ti)	3.514 (3Sr)	3.642 (3O)	3.708 (3Ti)
Изолированный ион Fe ³⁺ в узле В (компенсация Y)	5/2	1.988 (6O)	3.374 (7Sr)	3.904 (6Ti)	4.368 (24O)	5.521 (12Ti)		
Комплекс Fe ³⁺ -V _O (компенсация Sc)	5/2	1.902 (1O)	1.964 (4O)	3.416 (4Sr)	3.499 (4Sr)	3.702 (1Ti)	3.926 (4Ti)	4.149 (1Ti)
Изолированный ион Fe ⁴⁺ в узле В	2	1.932 (6O)	3.360 (8Sr)	3.890 (6Ti)	4.358 (24O)	5.515 (12Ti)		

Геометрия, электронная структура и магнитный момент примесных центров рассчитывались из первых принципов с использованием пакета программ ABINIT в приближении LDA + *U*. Для корректного описания атомов Fe с частично заполненной *d*-оболочкой использовались псевдопотенциалы PAW из работы [34]. Параметры, описывающие кулоновское и обменное взаимодействие для примесного атома, полагались равными $U = 5 \text{ eV}$ и $J = 0.9 \text{ eV}$. Как было показано в наших более ранних исследованиях [35], чтобы получить относительно узкие примесные полосы в энергетическом спектре, необходимо использовать сверхъядейки, содержащие более 40 атомов. Поэтому для моделирования изолированных примесных центров нами использовались 80-атомные ГЦК-сверхъядейки, в которых один из ионов Ti⁴⁺ в узле В или ионов Sr²⁺ в узле А замещался атомом примеси. Энергия обрезания плоских волн в расчетах принималась равной 30 Ha (816 eV), интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетках Монхорста-Пака $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$. Релаксация параметров решетки и положений атомов проводилась до тех пор, пока силы, действующие между атомами, не становились менее 10^{-5} Ha/Bohr (0.5 meV/Å). При необходимости изменить зарядовое состояние железа в структуру добавлялись вакансии кислорода, а также атомы донорных или акцепторных примесей, которые располагались на максимальном удалении от примесного атома.

3. Результаты расчетов из первых принципов

Для надежной идентификации дефектов в кристаллах SrTiO₃(Fe) методом EXAFS-спектроскопии нам понадобятся структурные модели возможных дефектов. С этой

целью были проведены расчеты локального окружения, электронной структуры и магнитного момента нескольких железосодержащих комплексов. Согласно литературным данным, в объемных образцах SrTiO₃, кроме атомов железа в узлах В в зарядовом состоянии +4, некоторая доля атомов Fe может находиться в этих узлах в зарядовом состоянии +3 в виде изолированных ионов или комплексов с кислородом. Поэтому нам понадобится изучить структуру возможных комплексов Fe с вакансиями кислорода. Для атомов в узле А предположительное зарядовое состояние равно +2, такое легирование не нарушает электронейтральность образцов и достаточно рассмотреть в них лишь точечные дефекты (изолированные атомы примесей). Результаты расчетов локального окружения и магнитные моменты ионов представлены в таблице.

Расчеты для изолированного иона Fe³⁺ в узле В, для которого с целью обеспечения требуемого зарядового состояния в сверхъядейку добавлялся донорный атом Y в узле Sr, показали, что энергетически наиболее выгодным состоянием является высокоспиновое состояние иона с магнитным моментом $5 \mu_B$. В случае комплекса Fe³⁺-V_O с ближайшей вакансией кислорода и компенсирующей акцепторной примесью Sc_{Ti} магнитный момент иона также равен $5 \mu_B$. Для изолированного иона Fe⁴⁺ магнитный момент равен $4 \mu_B$.

Для ионов Fe²⁺ в узле А узловое положение примесного атома оказалось неустойчивым. Поэтому были рассчитаны три конфигурации, отвечающие возможным нецентральным смещениям этих атомов вдоль направлений [100], [110] и [111]. Величины соответствующих нецентральностей смещений равны 1.14, 0.96 и 0.95 Å. Во всех трех конфигурациях ион железа находится в высокоспиновом состоянии (магнитный момент $4 \mu_B$).

В полученных результатах обращает на себя внимание то, что межатомные расстояния Fe—O для нецентральной

ных атомов в узле А оказываются близкими к расстояниям Fe–O для узла В (таблица). Это может сильно затруднить анализ спектров EXAFS.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Данные рентгеновских измерений

Для обозначения образцов в дальнейшем будем использовать обозначение, состоящее из цифры — номинальной концентрации примеси в процентах, буквы — узла, в который эта примесь должна входить, и цифры — температуры отжига (например, 2A1500 для образца $\text{Sr}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{TiO}_3$, отожженного при 1500°C).

Рентгеновские исследования образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$ показали, что все образцы имеют кубическую структуру перовскита при 300 К (рис. 1). Среди изученных образцов только один образец оказался однофазным — образец 3B1500. На дифрактограммах образцов, отожженных при 1100°C , четко видны линии выделения фазы TiO_2 и фазы Раддлсдена–Поппера $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, концентрации которых, однако, невелики. Появление фазы Раддлсдена–Поппера, содержащей избыток стронция, компенсирует выделение титана в виде TiO_2 . Соотношение интенсивностей линий этих фаз согласуется с созданным в образцах отклонением от стехиометрии. На дифрактограмме образца 2A1500 наблюдаются слабые линии, три из которых могут быть идентифицированы как фаза Раддлсдена–Поппера $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, а линия при $2\theta = 36.75^\circ$ — как выделение Fe_2TiO_5 . Линия при $2\theta = 51.3^\circ$ остается неидентифицированной. Очень малое количество второй фазы в образце 2A1500

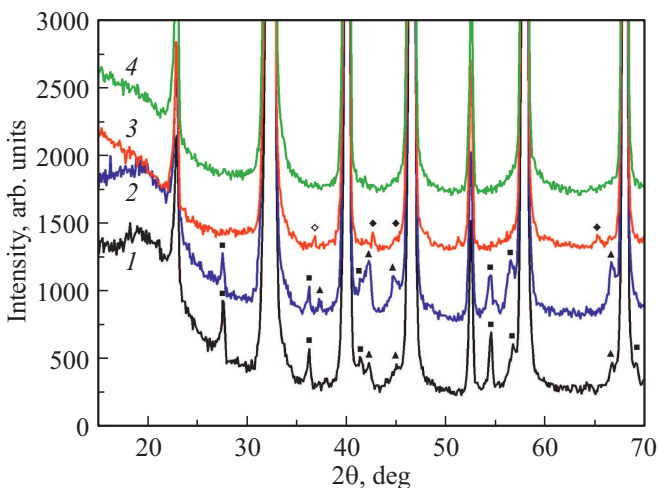


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$. Цифрами 1, 2, 3, 4 обозначены образцы 2A1100, 3B1100, 2A1500 и 3B1500 соответственно. Квадратами отмечены рефлексы второй фазы TiO_2 , треугольниками — положение линий фазы Раддлсдена–Поппера $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Закрашенным ромбом показаны линии $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, а незакрашенным ромбом — линия фазы Fe_2TiO_5 .

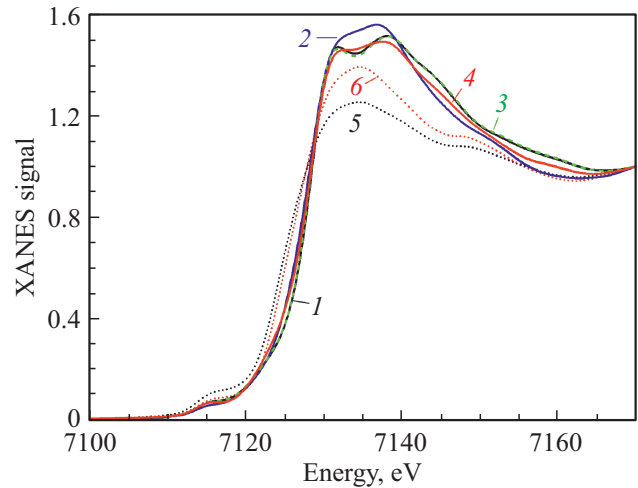


Рис. 2. Спектры XANES исследованных образцов $\text{SrTiO}_3(\text{Fe})$ (1–4) и эталонных соединений (5, 6). 1 — 2A1100, 2 — 2A1500, 3 — 3B1100, 4 — 3B1500, 5 — FeTiO_3 , 6 — Fe_2O_3 .

может указывать на успешное вхождение атомов железа в узел А.

4.2. Спектры XANES

Для определения зарядового состояния примесей Fe в SrTiO_3 положение краев поглощения в спектрах XANES исследуемых образцов сравнивалось с положением краев в эталонных соединениях FeTiO_3 и Fe_2O_3 (рис. 2). К сожалению, описанный способ определения зарядового состояния оказался не очень успешным. Сдвиг края поглощения между эталонными образцами двух- и трехвалентного Fe, а также исследуемыми образцами, полученными при различных условиях, составлял всего $\sim 0.5\text{ eV}$. Этого было недостаточно для надежной идентификации зарядового состояния примеси. Слабое влияние заряда ионов железа на положение K -края поглощения отмечалось и авторами [26].

Обращает на себя внимание то, что форма спектров XANES обоих образцов, отожженных при 1500°C , в области энергий 7131–7142 eV отличается от спектров образцов, отожженных при 1100°C . По нашему мнению, это может указывать на изменение геометрического положения примеси и вхождение части атомов железа в узел А.

4.3. Спектры EXAFS

Для определения структурного положения примеси Fe в SrTiO_3 нами были проанализированы спектры EXAFS. При анализе данных учитывался параметр решетки, полученный из рентгеновских измерений, а при выборе структурных моделей — результаты расчетов геометрии дефектов с учетом всех релаксаций окружающих атомов (разд. 3). Кроме того, рассматривалась возможность

примесных атомов одновременно замещать атомы как в узле A, так и B структуры перовскита [21,22].

Результаты обработки экспериментальных спектров EXAFS образцов SrTiO₃(Fe) и их подгонки с использованием разных теоретических моделей показаны на рис. 3.

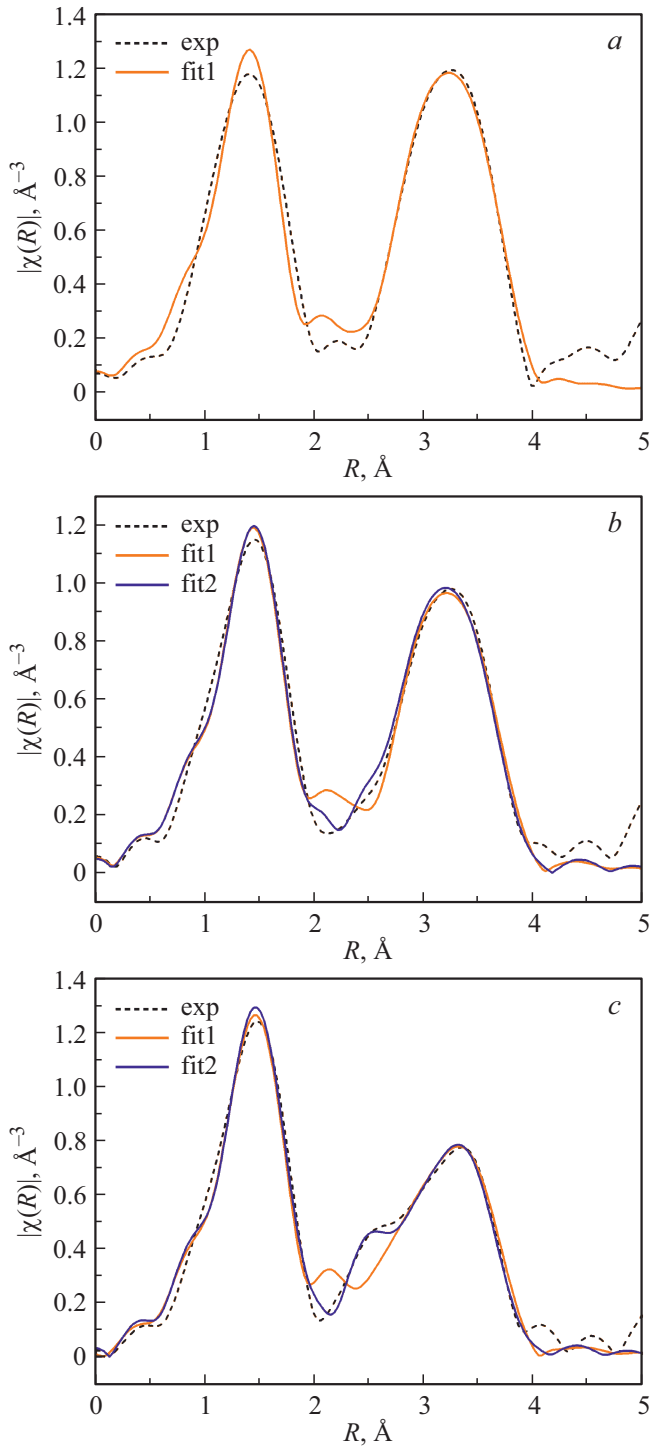


Рис. 3. Фурье-образы экспериментальных спектров EXAFS в R -представлении (exp) и результаты их наилучшей подгонки в модели с атомами Fe только в узле B (fit1) и модели с одновременным присутствием примеси в узлах A и B (fit2).

В качестве моделей использовались модель с атомом в узле B и модель с одновременным входением примеси в узел B и узел A, причем в последнем случае — как нецентрального атома.

Анализ данных EXAFS показал следующее. В области EXAFS независимо от условий приготовления спектры качественно описывались моделью, в которой атом Fe замещает атом в узле B, при этом межатомные расстояния менялись от 1.906 Å для образца 3B1100 до 1.930 Å для образца 3B1500 и 1.949 Å для образца 2A1500. Учитывая результаты, полученные в работе [26], мы можем предположить, что атомы железа находятся преимущественно в состоянии +4 в образцах, отожженных при 1100°C, и в состояниях +3 и +4 в образцах, отожженных при 1500°C. Найденные нами межатомные расстояния согласуются с результатами расчетов из первых принципов (таблица). Однако различие межатомных расстояний в образцах, отожженных при одной и той же температуре 1500°C, но имеющих различное отклонение от стехиометрии, при учете результатов расчетов в разд. 3 позволяют допустить, что часть атомов железа входит в узел A, поскольку среднее расстояние Fe–O для узла A больше, чем для узла B.

Как следует из рис. 3, спектры EXAFS образцов, отожженных при 1500°C, но имеющих различное отклонение от стехиометрии, качественно различаются. Расхождение кривых особенно заметно в области 1.9–2.9 Å, в которой должны появляться дополнительные особенности, связанные с изменением локального окружения при входении примесных атомов в узел A (таблица). С целью проверки этой гипотезы мы провели анализ спектров EXAFS при одновременном входении Fe в оба узла решетки, полагая направление нецентрального смещения атома [100]. При этом согласие спектров действительно заметно улучшилось (рис. 3).

Поскольку основной вклад в спектры EXAFS от атомов железа в узле A дают атомы титана, то из сравнения найденного из обработки спектров расстояния Fe–Ti (2.99 Å) с расстояниями, полученными из расчетов геометрии примесных центров (таблица), следует, что наиболее вероятным направлением смещения атомов Fe из узла A действительно является направление [100].

Доля примесных атомов в узле A по нашим данным увеличивалась от ~ 0.24 в образце 3B1500 до ~ 0.31 в образце 2A1500. Интересно отметить, что согласно полученным результатам, при высокой температуре отжига часть атомов Fe входит в узел A даже при отклонении от стехиометрии в сторону избытка стронция. Мы считаем, что небольшие выделения второй фазы, наблюдавшиеся на рентгенограммах образца 2A1500, не могут быть причиной столь заметных изменений в спектрах EXAFS.

Завышенные факторы Дебая–Уоллера для ближайших атомов кислорода в наших образцах (0.008 \AA^2) полностью согласуются с данными для окисленных образцов в работе [27], где это завышение объяснялось

ян-теллеровским искажением вокруг иона Fe^{4+} . Однако наши результаты допускают другое объяснение — сосуществование двух структурных положений атомов железа, немного различающихся по расстоянию $\text{Fe}-\text{O}$.

Невысокая концентрация атомов в узле *A* и близость расстояний в моделях с атомами Fe в узле *B* и в узле *A* не дала нам возможность более точно определить параметры структурных моделей. Для решения этой задачи желательнее синтезировать образцы с более высокой долей атомов в узле *A* (например, синтезируя образцы при более высоких температурах отжига и, возможно, в восстановительной атмосфере) и провести измерения спектров EXAFS при более низких температурах.

5. Заключение

В настоящей работе предпринята попытка ввести примесь железа в узлы *A* титаната стронция. Результаты, полученные при анализе рентгеновских данных, спектров XANES и спектров EXAFS, дают серьезные основания полагать, что атомы Fe при высокой температуре отжига входят, по крайней мере частично, в узлы *A*. Для более надежной идентификации Fe в узле *A* необходимо проведение исследований образцов с более высокой долей атомов в узле *A* и анализ спектров EXAFS, полученных при более низкой температуре. По нашим данным, примесь Fe в SrTiO_3 проявляет сильную нецентральность в узле *A* (смещение $\sim 1 \text{ \AA}$), аналогичную ранее установленной для образцов титаната стронция, легированных Mn и Co . Это объясняет причину наблюдавшихся в работе [23] релаксаций диэлектрической проницаемости.

Финансирование работы

Авторы выражают свою благодарность BESSY за финансовую поддержку настоящего проекта и предоставленную возможность проведения измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.J. Tejuca, J.L.G. Fierro. Properties and applications of perovskite-type oxides. CRC Press, N. Y. (1993).
- [2] H.-C. Li, W. Si, A.D. West, X.X. Xi. Appl. Phys. Lett. **73**, 2, 190 (1998).
- [3] K. Eisenbeiser, J.M. Funder, Z. Yu, J. Ramdani, J.A. Curless, J.A. Hallmark, R. Droopad, W.J. Ooms, L. Salem, S. Bradshaw, C.D. Overgaard. Appl. Phys. Lett. **76**, 10, 1324 (2000).
- [4] J. Li, S. Li, F. Liu, M.A. Alim, G. Chen. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **14**, 8, 483 (2003).
- [5] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto. Appl. Phys. Lett. **87**, 9, 092108 (2005).
- [6] X. Lin, G. Bridoux, A. Gourgout, G. Seyfarth, S. Krämer, M. Nardone, B. Fauqué, K. Behnia. Phys. Rev. Lett. **112**, 20, 207002 (2014).
- [7] J. Park, D.-H. Kwon, H. Park, C.U. Jung, M. Kim. Appl. Phys. Lett. **105**, 18, 183103 (2014).
- [8] H. Kato, A. Kudo. J. Phys. Chem. B **106**, 19, 5029 (2002).
- [9] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo. J. Phys. Chem. B **108**, 26, 8992 (2004).
- [10] T. Hara, T. Ishiguro. Sens. Actuators B **136**, 2, 489 (2009).
- [11] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, М. Weihnacht. ФТТ **46**, 8, 1402 (2004).
- [12] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. J. Appl. Phys. **98**, 5, 056102 (2005).
- [13] A. Tkach, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin. Appl. Phys. Lett. **86**, 17, 172902 (2005).
- [14] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский. Письма в ЖЭТФ **89**, 9, 545 (2009).
- [15] I. Levin, V. Krayzman, J.C. Woicik, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Appl. Phys. Lett. **96**, 5, 052904 (2010).
- [16] И.А. Случинская, А.И. Лебедев, А. Ерко. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 9, 1289 (2010).
- [17] M. Valant, T. Kolodiaznyy, I. Arçon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford. Adv. Funct. Mater. **22**, 10, 2114 (2012).
- [18] R.A. Maier, E. Cockayne, M. Donohue, G. Cibin, I. Levin. Chem. Mater. **32**, 11, 4651 (2020).
- [19] V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P.M. Vilarinho. Phys. Rev. Lett. **101**, 16, 165704 (2008).
- [20] W. Kleemann, V.V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, A. Tkach, P.M. Vilarinho. J. Phys.: Condens. Matter. **20**, 43, 434216 (2008).
- [21] И.А. Случинская, А.И. Лебедев. ФТТ **61**, 3, 521 (2019).
- [22] I.A. Sluchinskaya, A.I. Lebedev. J. Alloys. Comp. **820**, 153243 (2020).
- [23] C. Garg, J. Kumar, S. Nair. Phys. Rev. Mater. **2**, 9, 094409 (2018).
- [24] S. Molin, W. Lewandowska-Iwaniak, B. Kusz, M. Gazda, P. Jasinski. J. Electroceram. **28**, 80 (2012).
- [25] B.W. Faughnan. Phys. Rev. B **4**, 10, 3623 (1971).
- [26] C. Lenser, A. Kalinko, A. Kuzmin, D. Berzins, J. Purans, K. Szot, R. Waser, R. Dittmann. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 46, 20779 (2011).
- [27] M. Vračar, A. Kuzmin, R. Merkle, J. Purans, E.A. Kotomin, J. Maier, O. Mathon. Phys. Rev. B **76**, 17, 174107 (2007).
- [28] V.E. Alexandrov, J. Maier, R.A. Evarestov. Phys. Rev. B **77**, 7, 075111 (2008).
- [29] A. Koehl, D. Kajewski, J. Kubacki, C. Lenser, R. Dittmann, P. Meuffels, K. Szot, R. Waser, J. Szade. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 21, 8311 (2013).
- [30] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро. Изв. АН. Сер. физ. **60**, 10, 46 (1996).
- [31] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, V.N. Demin, I.H. Munro. Phys. Rev. B **55**, 22, 14770 (1997).
- [32] B. Ravel, M. Newville. J. Synchrotron Rad. **12**, 4, 537 (2005).
- [33] И.А. Случинская, А.И. Лебедев. ФТТ **59**, 8, 1490 (2017).
- [34] K.F. Garrity, J.W. Bennett, K.M. Rabe, D. Vanderbilt. Comput. Mater. Sci. **81**, 446 (2014).
- [35] A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya. Ferroelectrics **501**, 1, 1 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова