

УДК 538.958

О ПРИРОДЕ РАЗЛИЧИЯ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ Ni В ТИТАНАТАХ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

© 2016 г. А. И. Лебедев*, И. А. Случинская

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет

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

Исследования легированного никелем твердого раствора $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ методом XAFS-спектроскопии обнаружили, что зарядовое состояние Ni изменяется от 4 в $SrTiO_3$ до ~2.5 в $BaTiO_3$ при изменении x . Расчеты электронной структуры из первых принципов показывают, что никель создает примесную полосу в запрещенной зоне $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Расчеты энергии образования вакансий кислорода позволяют объяснить различие в зарядовом состоянии Ni в этих соединениях различной энергией образования указанных вакансий.

DOI: 10.7868/S0367676516090301

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита ABO_3 широко используются в современной электронике [1–3]. Тонкие пленки этих материалов находят широкое применение для создания перестраиваемых конденсаторов [4] и динамической оперативной памяти [1, 5].

Известно, что титанат бария $BaTiO_3$ с понижением температуры испытывает последовательные сегнетоэлектрические фазовые переходы из кубической $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную $P4mm$ и далее в орторомбическую $Amm2$ и ромбоэдрическую $R3m$ фазы. Выше 1460°C в нем происходит структурный фазовый переход в гексагональную фазу $R\bar{6}_3/mmc$; температурой этого перехода можно управлять путем создания в $BaTiO_3$ вакансий кислорода или легирования его различными примесями [6]. Другое соединение – титанат стронция $SrTiO_3$ – является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором при понижении температуры наблюдается смягчение ТО-моды, однако сам материал остается параэлектриком вплоть до самых низких температур [7]. При $\sim 105\text{ K}$ в $SrTiO_3$ происходит фазовый переход, связанный с поворотами кислородных октаэдров, в фазу $I4/mcm$. Титанат бария и титанат стронция образуют непрерывный ряд твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. При увеличении доли $SrTiO_3$ температуры всех фазовых переходов уменьшаются, а вблизи $x = 0.8$ они сливаются в один фазовый переход [8].

Сегнетоэлектрические перовскиты в последнее время привлекают большее внимание в связи с их возможным применением в новом типе преобразователей солнечной энергии на основе об-

емного фотогальванического эффекта. Поскольку оксидные перовскиты имеют сравнительно большую ширину запрещенной зоны ($\sim 3\text{ эВ}$), для согласования их спектров поглощения со спектром излучения Солнца они могут быть легированы примесями $3d$ -элементов, которые создают так называемые центры окраски [9]. Теоретические исследования [10] показали, что легирование родственного соединения ($PbTiO_3$) двухвалентными примесями с электронной конфигурацией d^8 (Ni, Pd, Pt в узле B), компенсированными вакансией кислорода, позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны до значений, оптимальных для эффективного преобразования энергии.

Титанат стронция, легированный $3d$ -примесью (Mn, Fe, Co и Ni), исследовался методами XAFS-спектроскопии в работах [11–13]. Эти исследования установили, что Ni является одной из наиболее перспективных легирующих примесей с точки зрения эффективного поглощения солнечного света. Образцы легированного никелем $SrTiO_3$ были почти черные, а замещающие титан ионы Ni находились в зарядовом состоянии $4+$, что оказалось весьма неожиданным фактом. К сожалению, $SrTiO_3$ является виртуальным сегнетоэлектриком, и его легирование никелем не приводит к появлению сегнетоэлектричества. Поэтому было более интересно изучить свойства $BaTiO_3$, легированного никелем.

Введение Ni понижает температуру перехода в гексагональную фазу [6, 14–17]. Было установлено, что никель в $BaTiO_3$ проявляет акцепторные свойства [18], а легирование титаната бария никелем приводит к уменьшению диэлектрической

проницаемости и температуры Кюри, а также к размытию сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO_3 с ростом концентрации Ni [19–21]. В работе [6] было показано, что никель способствует переходу в гексагональную фазу, в то время как легирование BaTiO_3 стронцием, напротив, препятствует этому переходу. В работе [14] отмечалось, что при легировании BaTiO_3 никелем образцы меняют свой цвет на темно-коричневый.

Информация о зарядовом состоянии и структурном положении Ni в BaTiO_3 была получена в основном из данных ЭПР и также довольно противоречива. Линии, наблюдавшиеся в спектрах ЭПР, приписывались либо ионам Ni^{2+} на узлах *B* [22], либо нецентральному иону Ni^{2+} в узлах *A* [23]. В работе [17] ЭПР-исследования легированного никелем гексагонального BaTiO_3 обнаружили ионы Ni^{3+} , которые замещали ионы Ti^{4+} в двух различных положениях ($\text{Ti}(1)$ и $\text{Ti}(2)$). Эти центры, однако, могли быть связаны не более чем с 5% от номинального количества никеля, т.е. большинство ионов Ni в образце находилось в ЭПР-неактивном состоянии. Данные о зарядовом состоянии и структурном положении никеля в SrTiO_3 были приведены в наших работах [12, 13]; для твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ литературных данных найдено не было.

Таким образом, с одной стороны, сильное поглощение легированного никелем BaTiO_3 в видимой области спектра в сочетании с его сегнетоэлектрическими свойствами позволяют предположить, что этот материал может быть использован для солнечных преобразователей энергии на основе объемного фотогальванического эффекта. С другой стороны, несмотря на то что $\text{BaTiO}_3(\text{Ni})$ уже давно исследуется, литературные данные о растворимости Ni, критической концентрации примеси, необходимой для перехода BaTiO_3 в гексагональную фазу, о зарядовом состоянии и структурном положении Ni в этом материале весьма противоречивы. Поскольку электронные переходы в возникающих при легировании центрах окраски определяются зарядовым состоянием никеля и микроскопической структурой этих центров, в настоящей работе нами был использован метод XAFS-спектроскопии для определения зарядового состояния примеси Ni в $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Полученные данные были использованы для построения адекватной модели для расчетов из первых принципов, которые в дальнейшем будут использоваться для объяснения наблюдаемых оптических свойств легированного никелем $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и оптимизации условий получения материала, пригодного для использования в эффективных преобразователях солнечной энергии.

ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Образцы SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и BaTiO_3 , легированные 0.5–3% Ni, были получены методом твердофазных реакций при 1500°C. Исходными компонентами служили BaCO_3 , SrCO_3 , нанокристаллический TiO_2 , полученный путем гидролиза тетрапропилортотитаната и высушенный при 500°C, и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Компоненты взвешивались в необходимых пропорциях, перетирались в ацетоне и отжигались на воздухе при 1100°C в корундовых тиглях в течение 4–8 ч. Полученные порошки снова перетирались и отжигались на воздухе при 1500°C в течение 2 ч. Для того чтобы ввести примесь в узел *B*, состав образцов намеренно отклонялся от стехиометрии в сторону избытка Ba. Фазовый состав образцов контролировался с помощью рентгеновской дифракции. Образцы были однофазными и имели кубическую или гексагональную структуру перовскита при 300 К. Синтез эталонных соединений NiTiO_3 и $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ описан в [13].

Измерения спектров рентгеновского поглощения в областях протяженной тонкой структуры (EXAFS) и околоразрывной структуры (XANES) проводились на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY на *K*-крае Ni (8.34 кэВ) в режиме флуоресценции при 300 К. Падающее излучение монохроматизировалось с помощью двухкристалльного монохроматора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x(111)$. Интенсивность падающего на образец излучения измерялась с помощью ионизационной камеры, интенсивность возбужденной рентгеновской флуоресценции измерялась с помощью энергодисперсионного кремниевого детектора RÖNTEC X-flash с рабочей площадью 10 мм².

Спектры EXAFS обрабатывались с помощью широко используемого программного пакета IFEFFIT [24]. Функция EXAFS выделялась из экспериментальных спектров с помощью программы ATHENA, а ее подгонка к теоретической кривой, рассчитанной для заданной структурной модели, проводилась с помощью программы ARTEMIS. Амплитуда и фазовые сдвиги для всех путей однократно и многократно рассеяния рассчитывались с помощью программы FEFF6.

Моделирование геометрии и электронной структуры легированных никелем BaTiO_3 и SrTiO_3 проводилось из первых принципов в рамках метода функционала плотности с помощью программы ABINIT. Расчеты были выполнены на 40-атомной (простой кубической) и 80-атомной (ГЦК) сверхъячейках, в которых один из атомов Ti замещался атомом Ni (концентрация Ni составляла соответственно 12.5 и 6.25%). Симметрия сверхъячеек была кубической как для SrTiO_3 , так и для BaTiO_3 . Так как никель имеет частично

заполненную d -оболочку, в расчетах использовались PAW-псевдопотенциалы [25] и приближение LDA + U [26]. Параметры U и J , описывающие кулоновское и обменное взаимодействие внутри d -оболочки и равные $U = 5$ эВ, $J = 0.9$ эВ, были взяты из литературы как типичные значения этих параметров для Ni; как было показано нами, изменение этих параметров в пределах 20% не оказывает заметного влияния на результаты. Энергия отсечки составляла 816 эВ, интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на сетке Монхорста–Пака размером $4 \times 4 \times 4$ для простой кубической сверхъядчейки или сетке с эквивалентной плотностью точек для ГЦК-сверхъядчейки. Релаксация параметров кристаллической решетки и положений атомов в сверхъядчейках останавливалась, когда силы Гельмана–Фейнмана становились менее 0.5 мЭВ/Å.

Моделирование на 40-атомных и 80-атомных сверхъядчейках без вакансий кислорода дают результаты для зарядового состояния примеси Ni^{4+} . Для того чтобы изменить зарядовое состояние до Ni^{2+} , нами использован прием [27], в котором в систему добавлялось два дополнительных электрона, чтобы изменить заполнение d -оболочки. Хотя система в этом случае не являлась электрически нейтральной, проверка показала, что добавление двух электронов в 80-атомную сверхъядчейку титаната стронция вызывает небольшое увеличение ширины запрещенной зоны (0.12 эВ) и параметра решетки (0.8%), однако получаемые при этом плотность состояний и межатомные расстояния Ni–O в легированных образцах близки к рассчитанным для модели, в которой зарядовое состояние Ni^{2+} получалось путем добавления удаленной вакансии кислорода, расположенной на расстоянии 5.8 Å от атома Ni.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Чтобы определить зарядовое состояние Ni, положение края поглощения в спектрах XANES образцов сравнивалось с положением этих краев в эталонных соединениях. Спектры XANES образцов $SrTiO_3$, $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ и $BaTiO_3$ с примесью никеля и двух эталонных соединений ($BaNiO_{3-\delta}$ и $NiTiO_3$) показаны на рис. 1. Видно, что в образце $BaTiO_3(0.5\% Ni)$ край поглощения наиболее близок к краю поглощения в эталонном соединении $NiTiO_3$, в котором зарядовое состояние никеля равно $2+$. В образцах гексагонального $BaTiO_3(3\% Ni)$ и кубического $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3(3\% Ni)$ положения краев поглощения практически равны и сдвинуты на 0.7 эВ по отношению к краю поглощения $NiTiO_3$ в сторону края поглощения в эталонном соединении $BaNiO_{3-\delta}$, в котором зарядовое состояние никеля равно $3.4+$ (зарядовое состояние никеля в этом образце было определено в работе [13]).

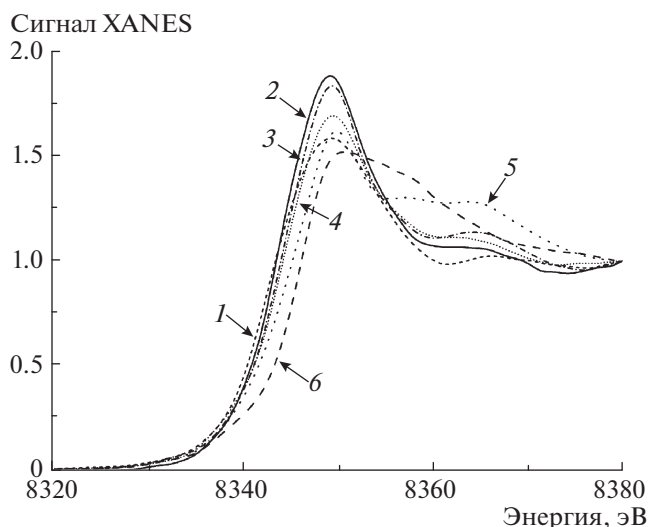


Рис 1. Спектры XANES четырех образцов системы $BaTiO_3$ – $SrTiO_3$ и двух эталонных соединений. 1 – $NiTiO_3$, 2 – $BaTiO_3(0.5\% Ni)$, 3 – $BaTiO_3(3\% Ni)$, 4 – $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3(3\% Ni)$, 5 – $BaNiO_{3-\delta}$, 6 – $SrTiO_3(3\% Ni)$.

Край поглощения в легированном никелем образце $SrTiO_3$ на 2.8 эВ выше края в $NiTiO_3$. Если предположить, что зарядовое состояние Ni в $SrTiO_3$ равно $4+$ (см. обсуждение в работе [13]), то можно сделать вывод, что среднее значение зарядового состояния Ni равно ~ 2.3 в $BaTiO_3(0.5\% Ni)$ и ~ 2.5 как в $BaTiO_3(3\% Ni)$, так и $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3(3\% Ni)$. Это означает, что большая часть ионов никеля в последних образцах находится в зарядовом состоянии $2+$ и только часть их находится в состояниях $3+$ или $4+$.

Для того чтобы найти структурное положение никеля в образцах, были дополнительно проанализированы спектры EXAFS. Наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными спектрами для всех образцов было получено в модели, в которой примесные атомы Ni замещают ионы Ti^{4+} . Мы считаем, что в случае, когда Ni находится в зарядовом состоянии $2+$, электронейтральность образца обеспечивается удаленными кислородными вакансиями V_O . Межатомные расстояния до первой координационной сферы в исследованных образцах приведены в таблице. Видно, что для различных зарядовых состояний Ni имеется значительное различие в расстояниях Ni–O в первой координационной сфере несмотря на то, что атомы Ni замещают атомы Ti и находятся в узловых положениях как в $SrTiO_3$, так и в $BaTiO_3$. Полученные расстояния Ni–O близки к сумме ионных радиусов иона O^{2-} и иона Ni в соответствующем зарядовом состоянии, так что

Локальная структура исследованных образцов, легированных 3% Ni

Координационная сфера	Межатомные расстояния, Å		
	SrTiO ₃	Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃	BaTiO ₃ *
$R_{\text{Ni-O(I)}}$	1.914 ± 0.004	2.106 ± 0.008	2.069
$R_{\text{Ni-O(II)}}$	—	2.438 ± 0.021	—
$R_{\text{Ni-Ba}}$	3.342 ± 0.006	3.428 ± 0.005	—
$R_{\text{Ni-Ti}}$	3.877 ± 0.004	3.998 ± 0.005	—

* Гексагональная структура.

данные XANES и EXAFS хорошо согласуются между собой.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удивительный факт, установленный в настоящей работе, — это различие в зарядовом состоянии Ni в двух родственных соединениях: около 2+ в BaTiO₃ и Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ и 4+ в SrTiO₃. Этот эффект может быть результатом, во-первых, различия энергий образования вакансий кислорода V_O и, во-вторых, различия в относительном положении донорных уровней V_O и акцепторных уровней Ni в этих соединениях. Для того чтобы прояснить природу этого эффекта, мы рассчитали парциальную плотность состояний, а также энергии образования V_O в BaTiO₃ и SrTiO₃, легированных никелем.

Результаты расчетов парциальной плотности состояний представлены на рис. 2. В случае четырехвалентного никеля основное состояние диамагнитно ($S = 0$) как для BaTiO₃(Ni), так и для SrTiO₃(Ni). Как следует из рис. 2, в запрещенной зоне SrTiO₃ (рис. 2d) и BaTiO₃ (рис. 2б) появляется примесная полоса. В обоих соединениях она немного смещена в сторону зоны проводимости, причем в SrTiO₃ она расположена на 0.15–0.2 эВ выше, чем в BaTiO₃. Сравнение плотности состояний в легированных (рис. 2б, 2d) и нелегированных (рис. 2а, 2с) образцах показывает, что легирование незначительно увеличивает ширину запрещенной зоны (на 82 мэВ в BaTiO₃ и 91 мэВ в SrTiO₃ при добавлении 6.25% Ni), но заметно модифицирует дно валентной зоны, отщепляя от нее полосу гибридных состояний. Уровень Ферми в легированных образцах расположен в запрещенной зоне между примесной полосой и валентной зоной (стрелки на рисунке).

Ширина примесной полосы составляет ~0.11 эВ в SrTiO₃ и BaTiO₃, легированных 6.25% Ni, и увеличивается до 1.1–1.7 эВ при удвоении концентрации примеси (рис. 3). Полученные результаты

свидетельствуют о возможной некорректности выводов работы [10] об уменьшении ширины запрещенной зоны при легировании Ni, которые были сделаны на основе анализа свойств образцов с очень высокой концентрацией никеля (12.5–50%).

В случае двухвалентного никеля основное состояние парамагнитно ($S = 1$) как в BaTiO₃(Ni), так и в SrTiO₃(Ni). Из-за появления магнитного момента энергетические положения 3d-состояний Ni с противоположной ориентацией спина различаются: состояния “спин-вверх” опускаются ниже уровня Ферми, а состояния “спин-вниз” сдвигаются вверх и располагаются в зоне проводимости. В обоих соединениях примесная полоса смещается в сторону валентной зоны, а уровень Ферми располагается между полностью заполненными состояниями “спин-вверх” и краем зонной проводимости (рис. 2в и 2е). Энергетическое расщепление “спин-вверх” и “спин-вниз” состояний O 2p указывает на частичную магнитную поляризацию ионов кислорода, расположенных в непосредственной близости от парамагнитных центров Ni²⁺.

Энергии образования вакансий кислорода V_O в легированных никелем образцах рассчитывались как разница между полной энергией структуры, содержащей ион Ni⁴⁺, и суммой энергии структуры, содержащей комплекс Ni²⁺– V_O , и половиной энергии молекулы O₂ в триплетном состоянии. Они оказались равными 3.14 эВ для SrTiO₃(Ni) и 2.69 эВ для BaTiO₃(Ni).

Обсудим причины различия зарядовых состояний Ni в SrTiO₃ и BaTiO₃. Как показали предыдущие расчеты положения энергетических уровней вакансий кислорода [28, 29], эти уровни расположены вблизи дна зоны проводимости, т.е. выше акцепторных уровней Ni, поэтому заполнение уровней Ni⁴⁺ электронами, возникающими при ионизации кислородных вакансий, энергетически выгодно в обоих материалах. С другой стороны, наши расчеты показывают, что энергия образования вакансий кислорода в легированном никелем BaTiO₃ заметно ниже, чем в легированном

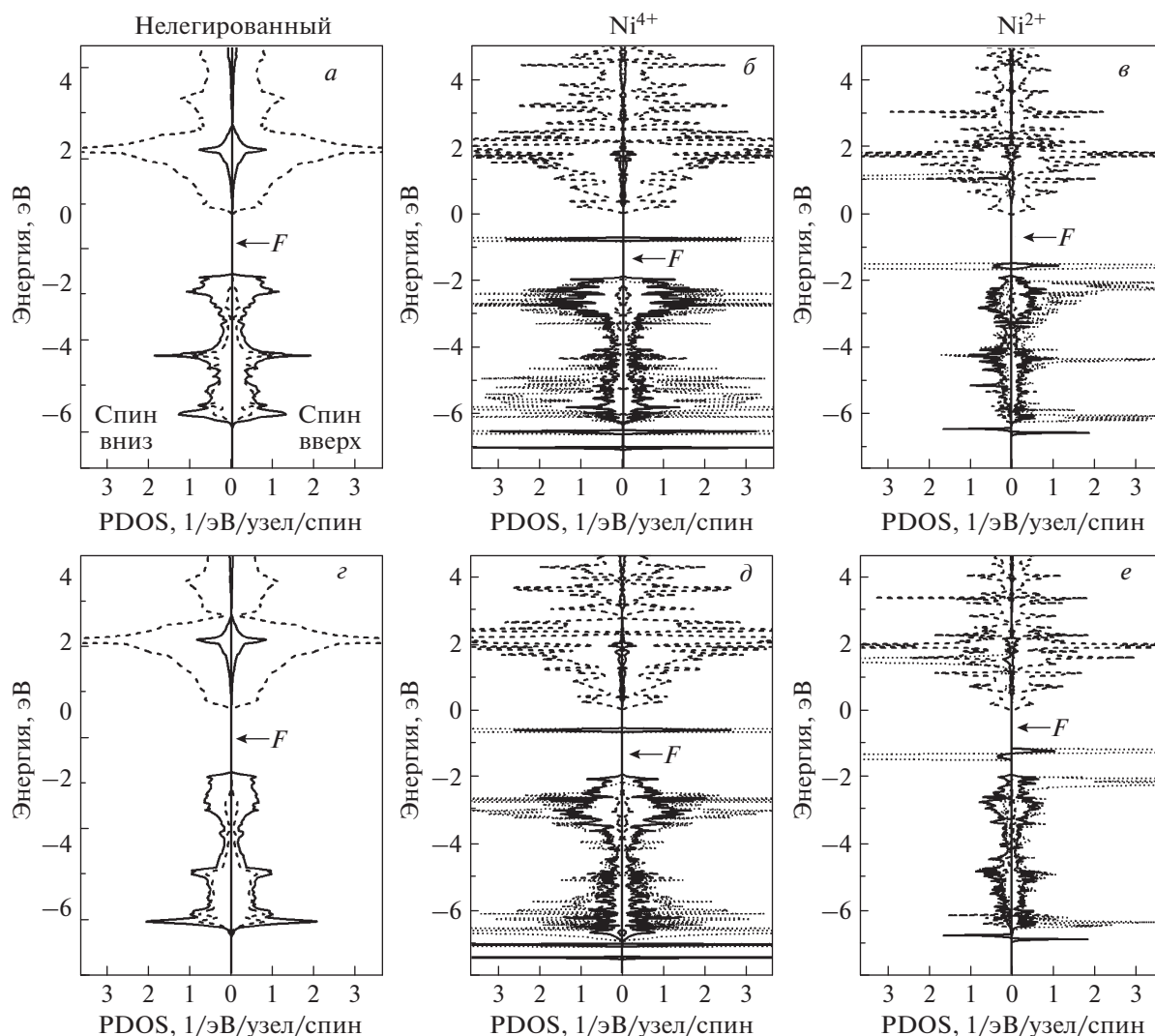


Рис. 2. Парциальная плотность состояний в нелегированных и легированных никелем образцах BaTiO_3 (a–v) и SrTiO_3 (z–e). a, z – нелегированные образцы, б, д – никель в зарядовом состоянии Ni^{4+} , в, e – никель в зарядовом состоянии Ni^{2+} . Штриховыми линиями показаны $3d$ -состояния Ti, пунктирными линиями – $3d$ -состояния Ni, сплошными линиями – $2p$ -состояния O. Положение уровня Ферми F отмечено стрелками.

никелем SrTiO_3 . Это позволяет предположить, что наблюдаемое различие в поведении Ni обусловлено различием энергий образования V_O в этих материалах.

Предложенная модель позволяет также качественно объяснить влияние концентрации примеси на среднее зарядовое состояние Ni в легированных образцах. При низком уровне легирования примесная полоса Ni узкая, и ее заполнение электронами определяется относительным энергетическим положением уровней Ni и V_O . При увеличении концентрации примеси полосы, образованные из уровней Ni и V_O , становятся широкими. Из-за перекрытия этих полос заполнение примесной полосы Ni асимптотически приближа-

ется к состоянию, соответствующему зарядовому состоянию $3+$, что согласуется с экспериментом.

Расчеты электронной структуры ряда соединений никеля показали, что межатомное расстояние Ni–O в большей степени определяется магнитным состоянием Ni, чем его зарядовым состоянием. В частности, оказалось, что комплекс $\text{Ni}^{2+}-V_O$ с соседней вакансией кислорода, рассмотренный в работе [10], диамагнитен и характеризуется набором расстояний Ni–O $4 \times 1.870 + 1 \times 2.144 \text{ \AA}$, которые сильно отличаются от расстояний, полученных из анализа данных EXAFS, поэтому объяснить расстояние Ni–O, которое наблюдается в эксперименте, могут только парамагнитные комплексы Ni с удаленными вакансиями.

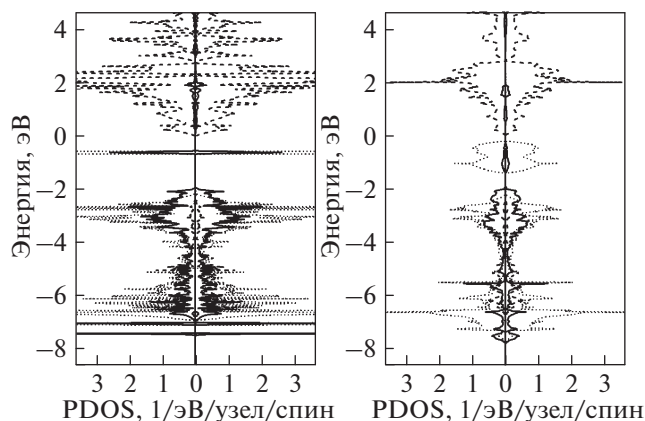


Рис. 3. Парциальная плотность состояний в SrTiO₃, легированном 6.25% Ni⁴⁺ (слева) и 12.5% Ni⁴⁺ (справа). Штриховыми линиями показаны 3d-состояния Ti, пунктирными линиями — 3d-состояния Ni, сплошными линиями — 2p-состояния O.

Чтобы проверить предложенную нами модель, в будущем было бы интересно изучить эволюцию зарядового состояния Ni при изменении состава х во всей системе BaTiO₃–SrTiO₃.

То, что примесная полоса Ni расположена вблизи середины запрещенной зоны SrTiO₃ и BaTiO₃, позволяет объяснить сильное поглощение, наблюдаемое во всех изученных образцах, электронными переходами между примесной полосой и одной из разрешенных зон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования легированных никелем образцов Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ с помощью XAFS-спектроскопии установили, что зарядовое состояние Ni изменяется от 4 в SrTiO₃ до ~2.5 в BaTiO₃ при изменении x. Это изменение сопровождается заметным изменением межатомных расстояний Ni–O в первой координационной сфере. Расчеты из первых принципов показали, что никель создает примесную полосу в запрещенной зоне BaTiO₃ и SrTiO₃, что объясняет появление интенсивного поглощения в легированных никелем образцах в видимой области спектра. Анализ электронной структуры легированных образцов и расчеты энергий образования в них вакансий кислорода показали, что различие в зарядовом состоянии Ni в SrTiO₃ и BaTiO₃ можно объяснить различной энергией образования вакансий кислорода в этих соединениях.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-02-00724. Авторы хотели бы поблагодарить сотрудников BESSY за поддержку наших экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uchino K.* Ferroelectric Devices. Second Edition. (CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009), 367 p. [ISBN 9781439803752].
2. *Pithan C., Hennings D., Waser R.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. № 1. P. 1.
3. *Porter S.G.* // Ferroelectrics. 1981. V. 33. № 1. P. 193.
4. *Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., Setter N.* // J. Electroceram. 2003. V. 11. № 1–2. P. 5.
5. *Scott J.F.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 1998. V. 28. P. 79.
6. *Glaister R.M., Kay H.F.* // Proc. Phys. Soc. 1960. V. 76. № 5. P. 763.
7. *Müller K.A., Burkard H.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 7. P. 3593.
8. *Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 5. P. 3151.
9. *Blasse G., de Korte P.H.M., Mackor A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 7. P. 1499.
10. *Gou G.Y., Bennett J.W., Takenaka H., Rappe A.M.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 20. P. 205115.
11. *Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А., Козловский В.Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 9. С. 545.
12. *Sluchinskaya I.A., Lebedev A.I., Erko A.* // J. Adv. Dielectrics. 2013. V. 3. № 4. P. 1350031.
13. *Случинская И.А., Лебедев А.И., Ерко А.* // Физика тв. тела. 2014. Т. 56. № 3. С. 442.
14. *Huang Y.C., Tuan W.H.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 105. № 2–3. P. 320.
15. *Boujelben F., Bahri F., Boudaya C. et al.* // J. Alloys and Comp. 2009. V. 481. № 1–2. P. 559.
16. *Das S.K., Mishra R.N., Roul B.K.* // Solid State Commun. 2014. V. 191. P. 19.
17. *Böttcher R., Langhammer H.T., Müller T.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. № 11. P. 115903.
18. *Duverger E., Jannot B., Maglione M., Jannin M.* // Solid State Ionics. 1994. V. 73. № 1–2. P. 139.
19. *Huang Y.C., Tuan W.H.* // J. Electroceram. 2007. V. 18. № 3. P. 183.
20. *Huang J.Q., Du P.Y., Weng W.J., Han G.R.* // J. Electroceram. 2008. V. 21. № 1. P. 394.
21. *Kumar Y., Mohiddon Md A., Srivastava A., Yadav K.L.* // Ind. J. of Eng. Mater. Sci. 2009. V. 16. № 6. P. 390.
22. *Kool Th.W., Lenjer S., Schirmer O.F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 49. P. 496214.
23. *Lenjer S., Scharfschwerdt R., Kool Th.W., Schirmer O.F.* // Solid State Commun. 2000. V. 116. № 3. P. 133.
24. IFEFFIT home page, <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/>
25. *Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D.* // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 81. P. 446.
26. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 767.
27. *Postnikov A.V., Poteryaev A.I., Borstel G.* // Ferroelectrics. 1998. V. 206. № 1. P. 69.
28. *Evarestov R.A., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu.F.* // Int. J. Quant. Chem. 2006. V. 106. № 10. P. 2173.
29. *Choi M., Oba F., Tanaka I.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 98. № 17. P. 172901.