

10,11

## Структура и динамика решетки твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{ANbO}_3$ (A—K, Na)

© П.Ю. Тесленко<sup>1</sup>, А.Г. Разумная<sup>1</sup>, В.О. Пономаренко<sup>1,2</sup>, А.Г. Рудская<sup>1</sup>, А.В. Назаренко<sup>1</sup>, А.С. Анохин<sup>1,2</sup>, М.В. Авраменко<sup>1</sup>, Д.И. Левшов<sup>1</sup>, М.Ф. Куприянов<sup>1</sup>, Ю.И. Юзюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: yuzyuk@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2013 г.  
В окончательной редакции 19 марта 2014 г.)

Методами рентгеновской порошковой дифракции и комбинационного рассеяния света изучены структуры и динамические характеристики решеток составов двух систем твердых растворов мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  с сегнетоэлектриком  $\text{KNbO}_3$  и антисегнетоэлектриком  $\text{NaNbO}_3$ :  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{KNbO}_3$  и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$ . Для этих систем в составах с  $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$  при комнатной температуре определены симметрия, параметры элементарных ячеек. Из анализа колебательных спектров установлены последовательности ротационных искажений при изменении концентраций в этих системах твердых растворов.

Работа проведена в рамках реализации госконтракта Министерства образования и науки № 14.А18.21.0740.

### 1. Введение

Возрастающий практический интерес к применению в микро- и наноэлектронной технике новых многофункциональных материалов в последнее десятилетие привел к разработкам громадного числа твердых растворов на основе классического мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  (BFO). При этом, как правило, используются лишь качественная информация о магнитных и электрических свойствах ионов, замещающих ионы Bi и Fe в структурах типа перовскита. Вместе с тем лишь в отдельных исследованиях изучаются полные фазовые диаграммы твердых растворов (например, в [1–6]), которые позволяют не только определить перспективные для применения составы, но и установить общие закономерности проявления физических свойств. При создании твердых растворов приходится сталкиваться с рядом серьезных проблем: 1) выбор оптимальных условий приготовления образцов в виде порошков, керамик, монокристаллов или наноструктур; 2) применение различных надежных методов характеристики объектов; 3) изучение явлений порядка/беспорядка разного вида и масштаба и др. В частности, в твердых растворах на основе BFO типа  $(1-x)\text{BFO}-x\text{ABO}_3$  существует проблема установления причин аномального поведения твердых растворов с концентрацией компонентов  $x = 0.3$ . Как показали предварительные исследования концентрационных изменений структур (рис. 1) в системах твердых растворов  $(1-x)\text{BFO}-x\text{KNbO}_3$  (KNO) (система BFKN) и  $(1-x)\text{BFO}-x\text{NaNbO}_3$  (NNO) (система BFNN) [7], интерес представляют составы с  $x = 0.3; 0.5$  и  $0.7$ , так как при  $x = 0.3$  и  $0.7$  соотношение компонентов

составляет приблизительно 2:1 и 1:2, а в составах с  $x = 0.5$  оно равно 1:1. Составы с  $x = 0.5$  систем BFKN и BFNN представляют особый интерес, так как они, с одной стороны, являются аналогами хорошо известных сегнетоэлектриков-релаксоров  $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  и  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  с замещением двух ионов Ti на ионы Fe и Nb. С другой стороны, они подобны хорошо известному мультиферроику  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ , но отличаются от него сложными замещениями ионов Pb на ионы Bi и K, Bi и Na. Следовательно, в составах с  $x = 0.5$  систем BFKN и BFNN можно ожидать проявления и релаксорных-сегнетоэлектрических, и ферро(антиферро)магнитных свойств.

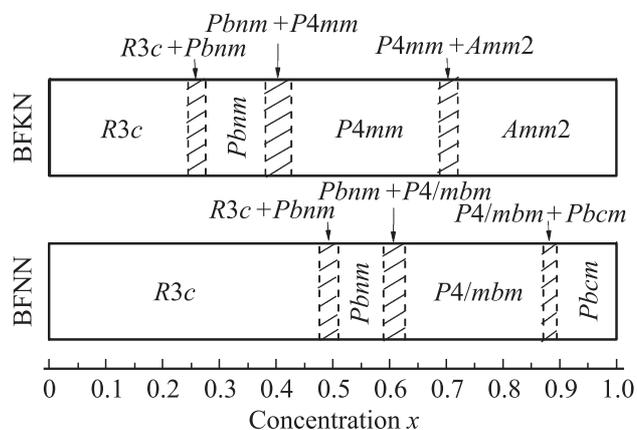


Рис. 1. Фазовые состояния в системах  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{KNbO}_3$  и  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$  при комнатной температуре.

Структурные параметры составов систем BFKN и BFNN при комнатной температуре

	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.7$
$(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{KNbO}_3$	$Pbnm$ (№ 62)	$P4mm$ (№ 99)	$Amm2$ (№ 38)
	$a_0 = 5.633(1) \text{ \AA}$ $b_0 = 5.678(1) \text{ \AA}$ $c_0 = 7.981(1) \text{ \AA}$  $a_p = c_p = 3.999(1) \text{ \AA}$ $b_p = 3.991(1) \text{ \AA}$ $\beta_p = 90.44(2) \text{ deg}$ $V_p = 63.82(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 3.5\%$	$a_p = 3.999(1) \text{ \AA}$ $c_p = 4.014(1) \text{ \AA}$ $V_p = 64.19(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 4.8\%$	$a_0 = 3.990(1) \text{ \AA}$ $b_0 = 5.658(1) \text{ \AA}$ $c_0 = 5.682(1) \text{ \AA}$  $a_p = c_p = 4.009(1) \text{ \AA}$ $b_p = 3.990(1) \text{ \AA}$ $\beta_p = 90.24(2) \text{ deg}$ $V_p = 64.14(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 4.3\%$
$(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$	$R3c$ (№ 161)	$Pbnm$ (№ 62)	$P4/mbm$ (№ 127)
	$a_H = 5.577(1) \text{ \AA}$ $c_H = 13.785(1) \text{ \AA}$ $a_p = 3.955(1) \text{ \AA}$  $\alpha_p = 89.65(2) \text{ deg}$ $V_p = 61.88(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 4.3\%$	$a_0 = 5.557(1) \text{ \AA}$ $b_0 = 5.601(1) \text{ \AA}$ $c_0 = 7.879(1) \text{ \AA}$ $a_p = c_p = 3.945(1) \text{ \AA}$  $b_p = 3.940(1) \text{ \AA}$ $\beta_p = 90.45(2) \text{ deg}$ $V_p = 61.31(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 3.2\%$	$a_T = 5.565(1) \text{ \AA}$ $c_T = 3.979(1) \text{ \AA}$ $a_p = 3.935(1) \text{ \AA}$  $c_p = 3.979(1) \text{ \AA}$ $V_p = 61.61(3) \text{ \AA}^3$ $R_p = 4.4\%$

В настоящей работе представлены результаты определения структурных параметров твердых растворов систем BFKN и BFNN с  $x = 0.3, 0.5$  и  $0.7$  при комнатной температуре. Также проведено исследование концентрационных зависимостей спектров комбинационного рассеяния (КРС), иллюстрирующих особенности колебательных спектров твердых растворов в сравнении со спектрами исходных соединений.

## 2. Эксперимент

Составы твердых растворов  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5; 0.7$ ) приготовлены методом твердофазных реакций из стехиометрических смесей предварительно синтезированных  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  последовательным обжигом при  $T_1 = 800^\circ\text{C}$  (10 h) и  $T_2 = 900^\circ\text{C}$  (5 h). ВFO синтезирован из смеси  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.) обжигом в две стадии: при  $T_1 = 760^\circ\text{C}$  (10 h) и  $T_2 = 800^\circ\text{C}$  (10 h). Образец содержал примесные фазы  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в количестве до 8%.  $\text{KNbO}_3$  синтезирован при  $T_1 = 900^\circ\text{C}$  (5 h) и  $T_2 = 920^\circ\text{C}$  (5 h). Твердые растворы  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$  ( $x = 0.3; 0.5$  и  $0.7$ ) приготовлены твердофазными реакциями из стехиометрических смесей  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и предварительно синтезированного  $\text{NaNbO}_3$  обжигом при  $T = 800^\circ\text{C}$  (10 h).  $\text{NaNbO}_3$  был синтезирован двухстадийным обжигом стехиометрической смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ч.д.а.) и  $\text{NaHCO}_3$  (х.ч.) при  $T_1 = 850^\circ\text{C}$  (5 h) и  $T - 2 = 870^\circ\text{C}$  (5 h).

Методом рентгеновского спектрального анализа (спектрометр РФС-001) в синтезированных образцах

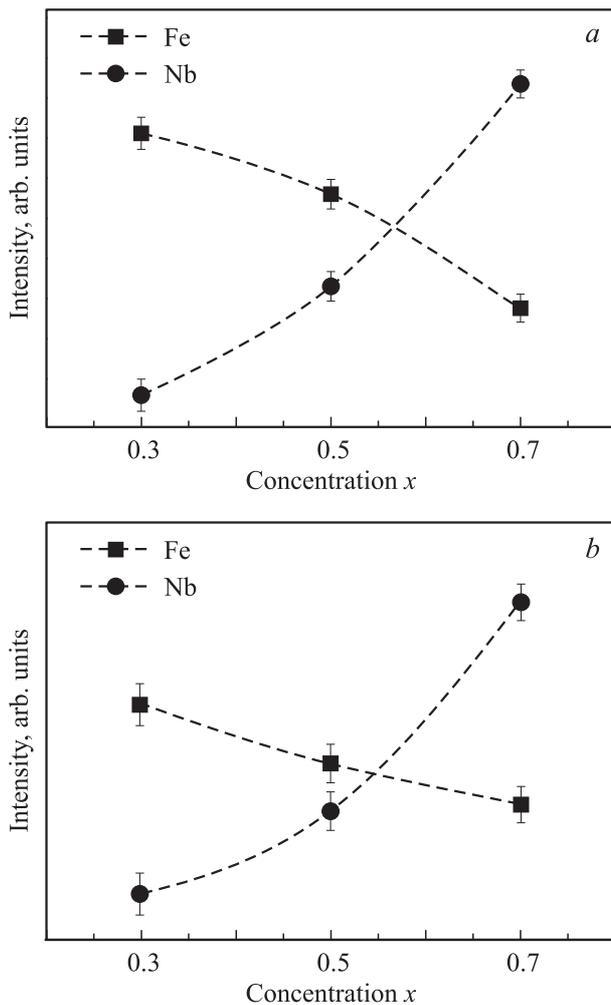
контролировалось содержание Bi, Fe, K и Nb. На рис. 2 показаны изменения интенсивностей спектральных линий  $\text{FeK}_\alpha$  и  $\text{NbK}_\alpha$  в зависимости от содержания Fe и Nb в составах BFKN и BFNN.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на всех стадиях синтеза образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). В режиме Брэгга-Брентано ( $\theta-2\theta$ ) записывались рентгендифракционные профили в области  $20 \leq 2\theta \leq 60 \text{ deg}$ . с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02 \text{ deg}$ . и временем набора числа импульсов  $\tau = 2 \text{ s}$ . В качестве критерия достоверности определения структурных параметров использовался  $R_p$ -фактор.

Спектры КРС (диапазон  $100-2000 \text{ cm}^{-1}$ ) возбуждались аргоновым лазером ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) и регистрировались в геометрии обратного рассеяния спектрометром Renishaw, оснащенный CCD-детектором.

## 3. Результаты и обсуждение

В таблице приведены параметры элементарных ячеек орторомбических (с индексом  $O$ ), ромбоэдрических (гексагональная установка, с индексом  $H$ ) и тетрагональных (с индексом  $T$ ) фаз, а также параметры перовскитовых подъячеек (с индексом  $p$ ) изученных составов систем BFKN и BFNN при комнатной температуре. Тепловые параметры атомов полагались постоянными  $B(\text{Bi}) = B(\text{K}) = B(\text{Na}) = B(\text{O}) = 0.5 \text{ \AA}^2$ ;  $B(\text{Fe}) = B(\text{Nb}) = 0.3 \text{ \AA}^2$ .



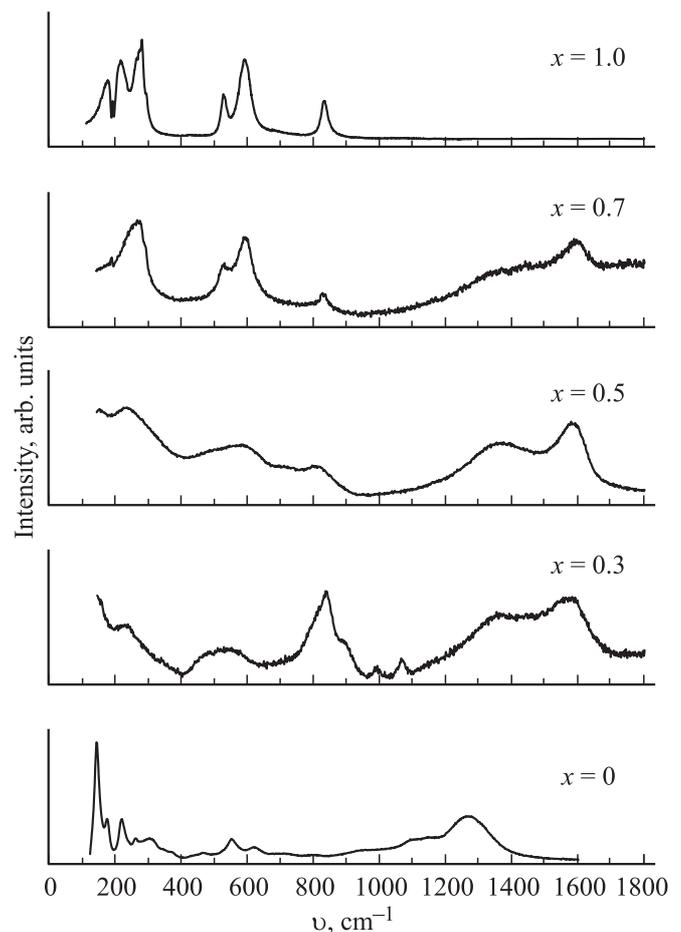
**Рис. 2.** Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей рентгеноспектральных линий  $FeK_{\alpha}$  и  $NbK_{\alpha}$  от  $x$  в твердых растворах: *a* — система  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  и *b* — система  $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$ .

Сравнение данных о симметрии структур при комнатной температуре систем VFKN и VFNN показывает, что в составе с  $x = 0.3$  (система VFKN) реализуется фаза  $Pbnt$ , характерная для высокотемпературной  $\beta$ -фазы чистого  $BiFeO_3$  [8,9]. В составе системы VFNN с  $x = 0.3$  наблюдается полярная фаза  $R3c$ . В составах с  $x = 0.5$  в системе VFKN реализуется высокотемпературная фаза  $KNbO_3$   $P4mm$ , а в твердых растворах VFKN фаза  $Pbnt$ . В составах с  $x = 0.7$  (вблизи чистых  $KNbO_3$  и  $NaNbO_3$ ) наблюдаются фазы  $Amm2$  (система VFKN) и  $P4/mbm$  (система VFNN). Фаза  $P4/mbm$  является высокотемпературной фазой  $NaNbO_3$ .

На рис. 3 приведены неполяризованные спектры КРС твердых растворов системы VFKN. Для сравнения там же представлены спектры КРС керамик  $BiFeO_3$ ,  $KNbO_3$ . В неполяризованном спектре  $KNbO_3$  наблюдаются линии, соответствующие  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $A_2$ -модам. Их частоты хорошо согласуются с данными [10]. Резкий провал в спектре вблизи  $190\text{ cm}^{-1}$  обусловлен взаимодействием

мод. Спектр КРС керамики  $BiFeO_3$ , представленный на нижней панели рис. 3, согласуется с результатами работ [11–20]. Происхождение колебательного спектра  $BiFeO_3$  при переходе из кубической фазы в ромбоэдрическую структуру  $R3c$  было описано в [21]. Антифазный разворот октаэдров приводит к сверхструктуре (удвоению параметров перовскитовой подъячейки). Поэтому в ромбоэдрической фазе возможны  $4A_1 + 5A_2 + 9E$ -колебательные моды, из которых все  $A_1$  и  $E$ -моды активны как в КРС, так и в ИК-поглощении, а  $A_2$ -моды неактивны (silent).

В спектре образца VFKN системы с  $x = 0.7$  высокочастотные полосы в области  $600$  и  $800\text{ cm}^{-1}$  не претерпевают изменений, а группа низкочастотных линий в области  $150\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  сливается в одну асимметричную полосу с максимумом  $263\text{ cm}^{-1}$ . Интерференционный провал вблизи  $190\text{ cm}^{-1}$  едва заметен, что указывает на локальное нарушение трансляционной симметрии в этом твердом растворе, хотя макроскопическая симметрия в среднем описывается группой  $Amm2$ , характерной для  $KNbO_3$ . Следует подчеркнуть, что спектральные линии, соответствующие ромбоэдрическому  $BiFeO_3$ , в данном твердом растворе не наблюдались.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света в системе  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  при комнатной температуре.

Широкие полосы в спектре КРС состава ВФКН с  $x = 0.5$  свидетельствуют о формировании неупорядоченного твердого раствора. В спектре ниже  $1000 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются три широкие полосы перекрывающие диапазоны частот, в которых в исходных соединениях наблюдаются узкие линии. Интерференционный провал отсутствует. Наблюдаемый спектр можно интерпретировать как результат усреднения спектров искаженных исходных структур. Согласно рентгенографическим данным кристаллическая структура этого твердого раствора описывается слабо искаженной тетрагональной ячейкой  $P4mm$  ( $a = 3.999$ ,  $c = 4.014 \text{ \AA}$ ), что вполне согласуется с наблюдаемым спектром КРС. Согласно известным правилам отбора  $3F_{1u} + F_{2u}$  моды кубической фазы становятся активными в КРС с корреляциями  $F_{1u} \rightarrow A_1 + E$  и  $F_{2u} \rightarrow B_1 + E$ . То, что число наблюдаемых пиков меньше предсказываемого фактор-групповым анализом, объясняется незначительной энергетической разностью компонент дублетов  $3(A_1 + E)$  и  $1(B_1 + E)$ .

Твердый раствор системы ВФКН с  $x = 0.3$  имеет структуру типа  $\text{GdFeO}_3$ , описываемую орторомбической группой симметрии  $Pbnm$ . Элементарная ячейка содержит 4 формульные единицы и согласно фактор-групповому анализу в спектрах КРС следует ожидать  $7A_g + 5B_{1g} + 5B_{2g} + 7B_{3g}$  мод. Разделение по типам симметрии возможно только в результате анализа поляризованных спектров монокристаллов, в спектрах же керамики линии с близкими частотами перекрываются и число реально наблюдаемых линий существенно меньше. Так, в спектрах керамических образцов  $\text{CaFeO}_3$  и  $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$  наблюдалось [22] соответственно 8 и 7 линий в диапазоне частот ниже  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Наличие в спектре КРС состава с  $x = 0.3$  системы ВФКН доминирующей полосы с максимумом  $840 \text{ cm}^{-1}$  указывает на существенное искажение кислородных октаэдров в этом составе по сравнению с исходными соединениями и двумя другими составами системы ВФКН с  $x = 0.5$  и  $x = 0.7$ , рассмотренными выше. В соединениях  $\text{CaFeO}_3$  и  $(1-x)\text{LaFeO}_3-x\text{SrFeO}_3$  [22] с мультиплицированной структурой, описываемой группой  $Pbnm$ , аналогичная интенсивная линия симметричного валентного колебания октаэдра  $\text{FeO}_6$  наблюдалась на частоте  $707 \text{ cm}^{-1}$ , а в области более высоких частот наблюдались три линии  $844$ ,  $898$  и  $922 \text{ cm}^{-1}$ . Аналогичная структура спектра имеет место и в случае состава ВФКН с  $x = 0.3$ , где появляются отсутствующие в спектрах исходных соединений линии  $900$ ,  $990$  и  $1070 \text{ cm}^{-1}$ .

В ромбоэдрической  $R3c$  фазе  $\text{BiFeO}_3$  октаэдры  $\text{FeO}_6$  развернуты одинаково вокруг трех осей ( $a^-a^-a^-$ ) и наблюдаются только деформационные и ротационные моды. Согласно теоретико-групповому анализу нормальных колебаний, моды, соответствующей растяжению валентных связей (stretching mode) октаэдра  $\text{FeO}_6$  в ромбоэдрической фазе нет. Нет ее и ни в одной из фаз  $\text{KNbO}_3$ . Очевидно, что в составе с  $x = 0.3$  системы ВФКН реализуется схема разворотов октаэдров  $a^-a^-b^+$ , характерная для высокотемпературной фазы  $\text{BiFeO}_3$

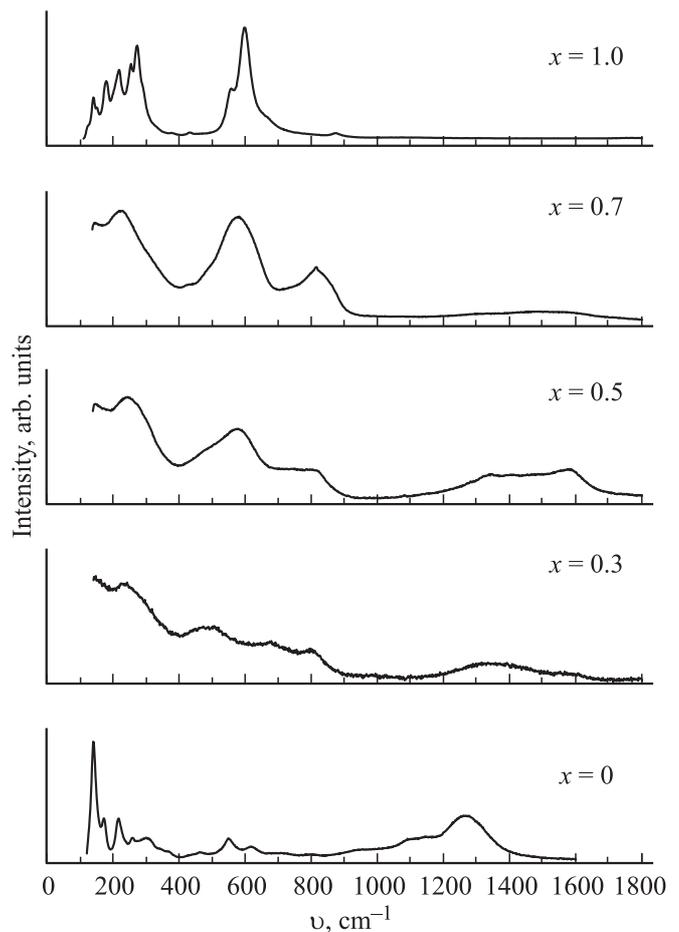


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света в системе  $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{NaNbO}_3$  при комнатной температуре.

( $Pbnm$ ) [9]. Это свидетельствует о том, что в данном составе имеют место сильные искажения структурного мотива  $\text{BiFeO}_3$ , приводящие к развороту октаэдров  $\text{FeO}_6$  и формированию орторомбической ячейки.

В спектрах кристаллов и керамики  $\text{BiFeO}_3$  наблюдаются полосы  $1100$  и  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , происхождение которых активно обсуждается в литературе и, возможно, связано со сложным взаимодействием спинов и фононов на границах зоны Бриллюэна [11–20]. Высокочастотная линия в спектре ВФО может возникать в результате двухфононного и двухмагнного рассеяния. В спектрах составов с  $x = 0.5$  и  $x = 0.3$  системы ВФКН эти полосы существенно сдвинуты в область высоких частот ( $1370$  и  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ) и коррелирует с частотным положением самой высокочастотной оптической моды  $850 \text{ cm}^{-1}$ . В спектре состава с  $x = 0.7$ , где доминирует вклад  $\text{KNbO}_3$ , аналогичные весьма слабые по интенсивности полосы также наблюдаются.

На рис. 4 приведены спектры КРС системы ВФКН. В неполяризованном спектре керамики  $\text{NaNbO}_3$  наблюдаются все линии, соответствующие орторомбической фазе  $Pbcm$  этого соединения [23]. В спектре образца состава с  $x = 0.7$  системы ВФКН наблюдаются интен-

сивные полосы 225, 585 и  $815\text{ cm}^{-1}$ , характерные для высокотемпературной тетрагональной  $T2$  фазы  $\text{NaNbO}_3$ , которая в монокристалле реализуется в интервале температур 848–913 К. Температурная зависимость спектров КРС монокристалла  $\text{NaNbO}_3$  была исследована ранее [24], и в спектрах фазы  $T2$  наблюдались лишь две широкие полосы 230 и  $640\text{ cm}^{-1}$ , причем на высокочастотном склоне последней наблюдалось асимметричное крыло, свидетельствующее о присутствии более высокочастотной линии. Кроме того, в спектре образца с  $x = 0.7$  наблюдаются полосы второго порядка 1320 и  $1520\text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которых весьма мала.

При  $x = 0.5$  в системе BFNN наблюдается двухфазная область (см. рис. 1), что приводит к размытию спектра КРС, свидетельствующему о нарушениях дальнего порядка в структуре. Интенсивность полос второго порядка в области частот 1400 и  $1570\text{ cm}^{-1}$  возрастает по сравнению со спектром состава с  $x = 0.7$ , однако, в отличие от состава с  $x = 0.5$  системы BFKN, их интенсивность невелика. В спектре состава с  $x = 0.3$  системы BFNN полоса второго порядка смещается в низкочастотную область, т.е. становится ближе к ее положению в спектре  $\text{BiFeO}_3$ . Спектр первого порядка этого образца состоит из широких полос, характерных для неупорядоченного твердого раствора [25].

#### 4. Выводы

Методами рентгенографии при комнатной температуре определены структурные параметры составов систем твердых растворов BFKN и BFNN при  $x = 0.3$ , 0.5 и 0.7. Исследования концентрационных зависимостей спектров КРС показали, что, как в чистом  $\text{KNbO}_3$  ( $x = 1.0$ ), так и в составах твердых растворов BFKN с  $x = 0.7$  и 0.5 отсутствуют признаки ротационных искажений. В составе с  $x = 0.3$  наблюдается орторомбическая фаза  $Pbnm$  ( $a^-a^-b^+$ ). Спектры этого образца по своему виду подобны спектрам ортоферрита  $\text{CaFeO}_3$ . В спектрах КРС системы BFNN с  $x = 0.7$  при комнатной температуре обнаружена фаза  $T2$  (параэлектрическая,  $P4/mbm$ ,  $Z = 2$ ), которая в чистом  $\text{NaNbO}_3$  наблюдается в интервале температур 880–913 К. Образование тетрагональной  $T2$  фазы в  $\text{NaNbO}_3$  из высокосимметричной кубической фазы  $Pm3m$  при понижении температуры обусловлено конденсацией только одной компоненты трехкратно вырожденной моды  $M_3$ , которая соответствует синфазному вращению октаэдров вокруг  $[001]$  направления исходной кубической фазы ( $a^0b^0c^+$ ). Таким образом, в твердых растворах системы BFNN при увеличении  $x$  подавляется сложная последовательность ротационных фазовых переходов, характерных для  $\text{NaNbO}_3$ , и при  $x = 0.7$  тетрагональная фаза  $T2$  стабильна при комнатной температуре.

Выражаем благодарность проф. Резниченко Л.А. и ее научной группе за предоставленные образцы.

#### Список литературы

- [1] M. Azuma, H. Kanda, A.A. Belik, Yu. Shimakawa, M. Takano. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1177 (2007).
- [2] R.T. Smith, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. *J. Appl. Phys.* **39**, 70 (1968).
- [3] J. Silva, A. Reayes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes. *Integ. Ferroel.* **126**, 47 (2011).
- [4] S. Karimi, I.M. Reaney, Y. Han, J. Pokorny, I. Sterianou. *J. Mater. Sci.* **44**, 5102 (2009).
- [5] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [6] S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah, S.-H. Lim, V. Nagarajan, C.J. Fennie, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, I. Takeuchi. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202904 (2008).
- [7] P. Teslenko, A. Pavlenko, L. Reznichenko, O. Razumovskaya, Yu. Kabirov. *Acta Cryst. A* **68**, 241 (2012).
- [8] R. Palai, R.S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S.J. Clark, J. Robertson, S.A.T. Redfern, G. Catalan, J.F. Scott. *Phys. Rev. B* **77**, 014110 (2008).
- [9] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [10] A.M. Quittet, M.I. Bell, M. Krauzman, P.M. Raccah. *Phys. Rev. B* **14**, 5068 (1976).
- [11] M. Matsuda, R.S. Fishman, T. Hong, C.H. Lee, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, T. Ito. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 067205 (2012).
- [12] M.K. Singh, R.S. Katiyar, J.F. Scott. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 252203 (2008).
- [13] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R.P.S.M. Lobo, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **79**, 180411 (2009).
- [14] A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **85**, 224410 (2012).
- [15] M. Cazayous, A. Sacuto, D. Lebeugle, D. Colson. *Eur. Phys. J. B* **67**, 209 (2009).
- [16] O. Delaire, M.B. Stone, J. Ma, A. Huq, D. Gout, C. Brown, K.F. Wang, Z.F. Ren. *Phys. Rev. B* **85**, 064405 (2012).
- [17] J. Hlinka, J. Pokorny, S. Karimi, I.M. Reaney. *Phys. Rev. B* **83**, 020101(R) (2011).
- [18] M.O. Ramirez, A. Kumar, S.A. Denev. *Phys. Rev. B* **79**, 224106 (2009).
- [19] Y. Yang, J.Y. Sun, K. Zhu, Y.L. Liu, J. Chen, X.R. Xing. *Physica B* **404**, 171 (2009).
- [20] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.Y. Yang, Y.H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022511 (2008).
- [21] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш. *ФТТ* **52**, 684 (2010).
- [22] S. Ghosh, N. Kamaraju, M. Seto, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Ishiwata, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, A.K. Sood. *Phys. Rev. B* **71**, 245110 (2005).
- [23] Yu.I. Yuzyuk, E. Gagarina, P. Simon, L.A. Reznichenko, L. Hennes, D. Thiaudiere. *Phys. Rev. B* **69**, 144105 (2004).
- [24] Yu.I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennes, D. Thiaudiere, V.I. Torgashev, S.I. Raevskaya, I.P. Raevskii, L.A. Reznichenko, J.L. Sauvajol. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 4977 (2005).
- [25] А.С. Анохин, А.Г. Разумная, В.И. Торгашев, В.Г. Троценко, Ю.И. Юзюк, А.А. Буш, В.Я. Шкуратов, Б.П. Горшунов, Е.С. Жукова, Л.С. Кадыров, Г.А. Командин. *ФТТ* **55**, 1320 (2013).