EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DOPAJE CON Ni²⁺ SOBRE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL BiFeO₃

L. G. Betancourt-Cantera^{1,*}, F. Sánchez-De Jesús¹, A. M. Bolarín-Miro¹, C. A. Cortés-Escobedo², A. Barba-Pingarrón³

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México 02250, México

³Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Facultad de Ingeniería. UNAM. Circuito Exterior. Ciudad Universitaria, 04510. Ciudad de México

* Autor de correspondencia: lgbetancourt_@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la síntesis de ferrita de bismuto (BiFeO₃) sustituyendo el catión Fe^{3+} por Ni²⁺ en proporciones de 0, 0.05 y 0.10 de fracción en peso. El propósito de la sustitución es modificar la propiedad antiferromagnética, a través de la modificación de la estructura cristalina del BiFeO₃. El Ni²⁺ es un catión que puede modificar el comportamiento antiferromagnético de la BiFeO₃ hacia un comportamiento ferromagnético, debido a su diferente momento magnético. Para la síntesis se partió de mezclas estequiométricas de polvos de Fe₂O₃, Bi₂O₃ y NiO, las cuales fueron molidas durante 5 horas, compactados y tratados térmicamente hasta 800°C durante 2 horas. Mediante difracción de rayos X se evaluó la formación de la fase BiFeO₃. Los ciclos de histéresis magnética, obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante, revelan un comportamiento antiferromagnético para la ferrita de bismuto pura, y un comportamiento ferromagnético, con distintos valores de magnetización específica para las ferritas de bismuto con una fracción de Ni²⁺ de 0.05 y 0.10 de, alcanzado un valor máximo de magnetización de 2.89 emu/g y una coercitividad de 102.69 Oe. Para la muestra con 0.10 de fracción de Ni²⁺.

Palabras clave: Síntesis, Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo, Ferrita de bismuto, sustitución.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales multiferroicos tienen la característica de presentar al menos una de las denominadas propiedades ferroicas; ferroelectricidad y ferromagnetismo [1], la primera está definida como la capacidad de un material de ser polarizado por la aplicación de un campo eléctrico, es decir, que al someter el material a un campo eléctrico este retiene parte de esa carga, que posteriormente puede ser revertida aplicando un campo eléctrico en dirección contraria al primero, en tanto, el ferromagnetismo es la propiedad de un material a ser polarizado por un campo magnético así como revertir dicho efecto con un campo magnético contrario [2]. Dentro de los materiales multiferroicos destaca la ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO), cuyo interés de estudio reside en la ferroelectricidad y el antiferromagnetismo (momento magnético no nulo) que presenta en la misma fase a temperatura ambiente, características que la convierten en un material,

Prometedor en el campo de la electrónica, especialmente en aplicaciones de acople magnetoeléctrico mejorando la capacidad de almacenamiento de memorias y dando posibilidad a crear dispositivos cada vez más eficientes y multifuncionales [3].

La ferrita de bismuto posee una estructura tipo perovskita del tipo ABO_3 con simetría romboedral distorsionada (ver figura 1) y grupo espacial R3c, la cual presenta antiferromagnetismo tipo -G a lo largo de la dirección [111] [2].



Figura 1. Estructura tipo perovskita de ferrita de bismuto BiFeO₃[4]

La ferroelectricidad de la BiFeO₃ es resultado de la isometría estereoquímica activa de los iones no enlazados del par solitario ns2 del bismuto, ocasionando desplazamientos largos de los iones Bi^{3+} y aniones O^{2-} a lo largo de la dirección [111] [5], todo esto en la posición A perteneciente al Bi^{3+} [6]. En tanto el origen del antiferromagnetismo en la BiFeO₃ proviene de la posición B donde los iones Fe³⁺ se rodean por 6 aniones de O^{2-} formando octaedros FeO₆ (ver figura 1), dicha interacción entre el ultimo orbital 3d del ion Fe³⁺ el cual posee 5 electrones paralelos desapareados y el anión de O^{2-} con un orbital 2p y dos electrones desapareados, propicia una hibridación, reorientando los espines de la unión Fe-O-Fe de manera que la ferrita de bismuto posea una estructura con una longitud de cicloide de espín de 640 Å a lo largo de la dirección [101] a temperatura ambiente [7], esta estructura (ver figura 2), cancela parte de la magnetización, de manera que por cada espín con un momento magnético y una orientación definida (flechas azules) es cancelado por otro espín con el mismo momento magnético pero con orientación contraria (flechas verdes), lo que genera un momento magnético no nulo diferente de cero [8].



Figura 2. Estructura de la cicloide de espín de la ferrita de bismuto [9]

Actualmente el reto de modificar dicho antiferromagnetismo hacia ferromagnetismo y lograr el acople magnetoeléctrico sigue vigente, algunos resultados positivos se han obtenido mediante la sustitución en

la estructura cristalina del BiFeO₃ con distintos cationes, principalmente con metales alcalinotérreos, tierras raras y metales de transición respectivamente para las posiciones A y B, los efectos de las sustitución en la posición A perteneciente al Bi³⁺ afecta fuertemente las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas ya que la polarización es inducida principalmente por el Bi³⁺ [10], e incluso se ha observado que las propiedades magnéticas también se modifican por este tipo de sustitución debido a la distorsión en la estructura cristalina. En tanto las sustituciones en la posición B gobernada por el Fe³⁺ afecta directamente en las propiedades magnéticas ya que al incluir un catión con diferente momento magnético al de Fe³⁺ se puede modificar el antiferromagnetismo, de igual manera incluir un catión con radio iónico diferente al del Fe³⁺ provoca distorsión en la red cristalina, modificando el ángulo de cancelación de los espines provocando un cambio en la magnetización.

Dentro de los cationes que presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente y con momento magnético diferente al del Fe³⁺ está el Co y el Ni, debido a estas características se ha evaluado con gran expectativa de cómo influye sobre el antiferromagnetismo, Qingyu Xu y col. (2009) [11] lograron sintetizar la BFO sustituyendo con un porcentaje en peso de 0.05 de Co mediante síntesis por sol-gel obteniendo BiFe_{0.95}Co_{0.05}O₃ con valores altos de magnetización de saturación de 1.6 emu/g, magnetización remanente 0.7 emu/g y una coercitividad de 490 Oe, respecto a la BFO.

En 2010 Montes y col. [12] realizaron síntesis por poliol de BiFeO₃ con una adición de 0.05 y 0.10% de Co reportando los mejores resultados para el 0.10% de Co (4,2 emu /g y 988 Oe) ya que a medida que aumenta el nivel de sustitución del catión, las fases secundarias se hacen presentes. Recientemente N. Sharma, y col. (2016) [13] realizaron la sustitución de Ni con el objetivo de obtener películas finas para aplicaciones de dispositivos optoelectrónicas. Los niveles de adición fueron de 0, 3, 5, 10, y 20 % de Ni, los valores de polarización remanente iniciaron en 30 μ C/cm² y fue incrementando a medida que el porcentaje de adición del catión sustituyente aumentaba hasta llegar a 20% donde se tuvo un valor de 75 μ C/cm².

Por otra parte, Kakali y col. (2015) [14] sustituyeron al Fe³⁺ de la ferrita de bismuto con el catión Ni²⁺ mediante síntesis por ruta química. El tratamiento térmico que aplicaron fue con temperaturas de 500, 550 y 600 °C por un lapso de tiempo de 60 min. Las mediciones del cristalito para todas las muestras, reflejaron que el tamaño aumenta a medida que se incrementa la temperatura debido a la activación térmica de difusión, se destacan los valores para propiedades ferroeléctricas siendo 11 veces mayor que para la ferrita de bismuto pura.

Amit Kumar (2011) [15] sintetizaron BFO sustituyendo con 0.10% Ni utilizando la ruta de síntesis solgel, lo interesante de este trabajo radica en el método de tratamiento térmico, ya que después de someterse a un sinterizado a 800°C durante 10 minutos la muestra dopada con Ni se enfrió en nitrógeno líquido dando como resultado una magnetización de 3.2 emu/g. Como se puede observar los efectos del catión sustituyente varían de acuerdo a la ruta de síntesis, tratamiento térmico, el tipo de catión y posición que sustituye, así como la cantidad de adición. Por lo tanto, considerando los trabajos antes mencionados, las actividades de este escrito se enfocan en evaluar los efectos de la sustitución catiónica de Ni²⁺ por Fe³⁺ en la ferrita de bismuto, con la finalidad de modificar el antiferromagnetismo y acrecentar las posibilidades de aplicaciones de este material.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se partió de polvos de óxidos de Fe₂O₃, Bi₂O₃ y NiO de grado analítico, se mezclaron relaciones estequiométricas para obtener BiFe_{1-x}Ni_xO₃, variando la fracción de Ni²⁺ x= 0, 0.05 y 0.10, la mezcla

de estos óxidos fue sometida a molienda durante 5 horas en un molino de alta energía de la marca SPEX, modelo 8000D. Los polvos molidos fueron compactados axialmente con una presión de 900 MPa para obtener probetas cilíndricas con medidas de 9.246 mm de diámetro por 1.420 mm de altura para someterlas térmicamente a 800°C en un horno eléctrico de mufla tubular de la marca Thermolyne durante 2 horas, dejándolos enfriar hasta temperatura ambiente.

Las probetas obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X en un equipo marca Bruker D8 Advance con radiación de Cu K α y longitud de onda de 1.5418 Å, utilizando una ventana de fluorescencia debido al contenido de hierro de las muestras. En cuanto al estudio de la morfología y composición química mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS) de los compactos, se usó un microscopio electrónico de barrido de la marca Hitachi. Para la caracterización de las propiedades magnéticas, el equipo utilizado fue un magnetómetro de muestra vibrante, de la marca MicroSense, modelo EV7 con un campo aplicado de ± 18 kOe operando a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras molidas y tratadas térmicamente correspondientes a la BiFe_{1-x}Ni_xO₃ sustituida con distintas fracciones de Ni²⁺ (x= 0, 0.05 y 0.10). ha dichas muestras se les aplico refinamiento Rietveld utilizando el software MAUD (Ver Tabla 1), para la fase de interés BiFeO₃ se indexó como una estructura romboédrica, grupo espacial *R3c* y un ICSD 51664 ajustando en los 3 difractogramas, los parámetros de red obtenidos para las muestras fueron los siguientes, BFO a= 5.5677 Å y c= 13.8372 Å, para BFO 0.05 Ni; a= 5.5668 Å y c= 13.8397Å, y por último BFO 0.10 Ni; a= 5.5723 y c= 13.8520 Å, reflejando un pequeño incremento en los parámetros de red para la muestra con la fracción de Ni²⁺ más alta respecto a la muestra pura, debido a que dentro de la estructura cristalina de la BiFeO₃ el catión Ni²⁺ con radio iónico de 0.69 Å, ha sustituido en una fracción de 0.10 al catión Fe³⁺ con un radio iónico de 0.64 Å, esta ligera diferencia de tamaños en los radios iónicos provoca un reajuste en los parámetros de red.

El tamaño de cristalito presento un valor de referencia de 122.69 nm para la muestra BFO, valor dentro del rango para la ferrita de bismuto obtenida por mecanosíntesis. En la muestra BFO 0.05 Ni, el tamaño del cristalito se redujo a 112.50 nm, lo cual se atribuye al efecto de las microdeformaciones asociado a defectos cristalinos que reducen los parámetros de red. Lo anterior se confirma a través de la observación de un ensanchamiento en los picos del patrón de difracción de rayos X respecto a la muestra pura BFO. Para la muestra con proporción 0.10 Ni se duplicó el tamaño de cristalito a 204.71 nm, así como los parámetros de red, manifestándose en la reducción del ancho de los picos en su patrón de difracción, igualmente se mostró un ligero desplazamiento de los picos de difracción de la fase principal de la BiFeO₃ con planos (104) y (110) situada de 31.4° a 32.6° respecto a 20 hacia ángulos menores, indicativo del incremento de los parámetros de red por la incorporación del catión Ni²⁺, lo cual se puede visualizar en la parte superior de la Figura 3, donde se ilustra una comparativa de los picos de difracción y las observaciones antes mencionadas.

Cabe resaltar que debido al incremento en rangos de adición de Ni²⁺ un tanto separados y al alto nivel de saturación que presenta la ferrita de bismuto con el catión Ni²⁺ observado en algunos trabajos [13] [15] se les puede atribuir a que no se siga una tendencia regular esperada en el desplazamiento que presentan los picos de difracción, de igual forma la sustitución con Ni²⁺ puede ocupar posiciones octaédricas y tetraédricas, en función de dicha ubicación desplazará los picos hacia la derecha o izquierda, debido a que se mueven en diferentes planos, motivos por los que no se muestra una tendencia regular.

 Chi^2

Rexp

Rwp

red, c

Å

13.852

6.005

10.161

0.61

69.65

42.65

Fracción

en peso

0.85

0.007

0.14

Fases presentes

BiFeO3 (ferrita

de bismuto) Bi₂Fe₄O₉

> (sillenita) Bi₂₅FeO₄₀

(mullita)

Grupo

espacial

R3cH

Pbam

I23

ICSD

#51664

#26808

#41937

de

cristalito

nm

204.71

100.00

112.7

Fases presentes	Grupo espacial	ICSD	Fracción en peso	Tamaño de cristalito nm	Microdeformación	Parámetro de red, a Å	Parámetro de red, b Å	Parámetro de red, c Å	Chi ²	0.53
BiFeO ₃ (ferrita de bismuto)	R3cH	#51664	0.79	122.69	3.67x10 ⁻⁴	5.567	5.567	13.837	Rexp	74.07
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (sillenita)	#26808	#26808	0.20	101.17	7.76X10 ⁻⁴	7.944	8.421	5.993	Rwp	39.61
Muestra BFO con 0.05 fracción de Ni ²⁺										
Fases presentes	Grupo espacial	ICSD	Fracción en peso	Tamaño de cristalito nm	Microdeformación	Parámetro de red, a Å	Parámetro de red, b Å	Parámetro de red, c Å	Chi ²	0.52
BiFeO ₃ (ferrita de bismuto)	R3cH	#51664	0.84	112.50	4.63X10 ⁻⁴	5.566	5.566	13.839	Rexp	68.10
Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (sillenita)	R3cH	#26808	0.15	101.21	7.84x10 ⁻⁴	7.935	8.429	5.984	Rwp	36.04
Bi ₂₅ FeO ₄₀ (mullita)	Pbam	#41937	0.08	100.00	6.00x10 ⁻⁴	10.183	10.183	10.183		
Muestra BFO con 0.10 fracción de Ni ²⁺										
				Tamaño		Parámetro	Parámetro	Parámetro de		

Microdeformación

3.10x10⁻⁴

6.0x10⁻⁴

5.45x10⁻⁵

de red, a

Å

5.572

7.950

10.161

de red, b

Å

5.572

8.428

10.161

Muestra BFO

Adicionalmente, se pudo constatar en los difractogramas (figura 3) la presencia de fases secundarias en
las tres muestras sintetizadas. Incluso los patrones de difracción de la ferrita de bismuto pura, se
mostraron picos de reflexión a ángulos $2\theta = 23.95^{\circ}$, 24.81° , 25.89° , 28.24° , 28.99° , 30.95° , 33.80° y
47.07°, correspondiente a la fase secundaria de sillenita (Bi ₂ Fe ₄ O ₉) formada por un exceso de hierro,
aportada por el método de síntesis, dicha fase presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial
<i>pbam</i> , ICSD 26808.

Referente al patrón de difracción de la muestra 0.05 Ni, se puede apreciar una disminución de la cantidad de fase Bi₂Fe₄O₉ (menor intensidad relativa de los picos), lo cual se puede atribuir a la adición de Ni²⁺. Sin embargo, se comienza a generar una reacción incompleta entre los precursores, condición que propicia la aparición de la fase Bi₂₅FeO₄₀ con estructura cúbica, grupo espacial *I23* e ISCD 41937, cuyos picos se muestran en $2\theta = 27.73^{\circ}$, 32.95° , 37.68° y 52.40° , esto se corrobora en la muestra BFO 0.10 Ni donde los picos referentes a la fase Bi₂₅FeO₄₀ rica en bismuto se presentan con una mayor intensidad.



Figura 3. Difractogramas de muestras BFO, BFO 0.05 Ni y BFO 0.10 Ni

En la figura 4 se presenta las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, de la cara frontal de los compactos obtenidos, con la finalidad de observar la morfología de los compactos. Para la muestra sin dopar, BFO, figura 4a), se aprecia la presencia de defectos sobre la superficie del compacto, lo cual es atribuido al proceso de sinterizado, en cuanto a la morfología, se observan geometrías variadas e irregulares presentando zonas en color más obscuro (marcadas en rojo). Estas se rodean por granos de menor tamaño, con una forma mayoritariamente semiesférica. La muestra, BFO 0.05 Ni, correspondiente a la figura 4b), se observan las mismas características resaltando la aparición de granos irregulares y dispersos en color blanco, en tanto los granos de menor tamaño comienzan a ser más simétricos y alargados.



Figura 4. Micrografías de muestras **a**) BFO, **b**) BFO 0.05 Ni, **c**) BFO 0.10 Ni.

Para la última micrografía mostrada en la figura 4c), correspondiente a la muestra BFO 0.10, se puede apreciar la formación de granos con forma cúbica alargada, de manera casi homogénea en toda la superficie del compacto, así como deposiciones de granos más pequeños en color negro (marcados en color rojo) ocupando los espacios generados por la geometría de los granos más grandes, cabe destacar que la influencia del aumento en la fracción de Ni²⁺ sobre la geometría de los granos para las 3 muestras sintetizadas, es considerable, logrando modificarlas de forma y tamaño.

Paralelamente, se analizó la composición química cualitativa mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS), correspondiente a la ferrita de bismuto BFO pura (figura 5a) centrándose en las zonas marcadas en color rojo, arrojado una composición basada en los elementos de los precursores de partida: hierro, bismuto y oxígeno, este último con una mayor intensidad en los picos del espectro. Sin embargo, se identificó la presencia de carbono en las tres muestras analizadas, elemento ajeno a los precursores de síntesis de la ferrita de bismuto, el cual se asocia con los altos contenidos de carbono de la cera ($C_{38}H_{76}N_2O_2$) utilizada como aglutinante durante el conformado de los compactos.



Figura 5. EDS de muestras a) BFO, b) BFO 0.05 Ni y c) BFO 0.10 Ni.

En la figura 5b) se muestran los resultados de EDS correspondiente a la muestra BFO 0.05, centrándose en la identificación cualitativa del área marcada en color rojo de la figura 4 a), la cual revela una presencia pequeña de níquel, en tanto, para la muestra BFO 0.10 Ni los resultados EDS arrojan una composición mayor en níquel mostrando una mayor intensidad en los picos del espectro referente a este análisis. Lo cual se relaciona con el aumento en la fracción de Ni²⁺ para la síntesis de esta muestra.

Los ciclos de histéresis magnéticos de las muestras (ver figura 6): BFO, BFO 0.05 Ni y BFO 0.10 Ni, los cuales revelan la variación en la magnetización por efectos de la adición del catión Ni²⁺ con diferente momento magnético al del Fe³⁺. El ciclo de histéresis correspondiente a la muestra BFO sin dopar, se observa un ciclo de histéresis muy delgado con una magnetización de 0.10 emu/g similar a la de trabajos reportados en la síntesis de este compuesto e indicativo de un comportamiento antiferromagnético, debido a la cancelación casi total del espín cicloidal dentro de la estructura.



Figura 6. Ciclos de histéresis de muestras BFO, BFO 0.05 Ni y BFO 0.10 Ni

Para la muestra BFO 0.05 Ni, el ciclo de histéresis revela los efectos del Ni²⁺ con una fracción de 0.05, logrando modificar el antiferromagnetismo muy posiblemente a las nuevas interacciones de superintercambio en los enlaces Fe-O-Ni dentro de la estructura de la BiFeO₃, consiguiendo modificar los efectos de orden antiparalelo, evitando que los espines se cancelen casi en su mayoría, tal y como sucede en la muestra BFO. Resulta importante mencionar que la respuesta magnética que presenta la muestra la ferrita de bismuto con Ni²⁺, es considerable respecto a la ferrita de bismuto pura, como resultado se presenta una magnetización de 1.22 emu/g con un campo coercitivo de 74.5 Oe, valores altos, considerando que se parte de un material antiferromagnético. Finalmente, para el ciclo de histéresis de la muestra BFO 0.10 Ni, se aprecia el mismo comportamiento ferromagnético pero mostrando un notable incremento en el valor de la magnetización, lo cual se explica primeramente por la ya antes descrita modificación de orden antiparalelo debido al diferente momento magnético del Ni²⁺ frente al Fe³⁺, por otra parte, el tener una cantidad mayor de sustituyente con un radio iónico más grande que el que se sustituye, tiene el beneficio de distorsionar la estructura modificando la orientación del ángulo de los espines que se cancelan, esto se traduce en un aumento en la magnetización, en este caso se duplicó a más del doble, dicho valor 2.89 emu/g y para el campo coercitivo los valores fueron de 102.69 Oe. El cual se muestra en la parte inferior derecha de la figura 6, visualizándose los campos coercitivos referentes a las muestras BFO 0.05 y 0.10 omitiendo la BFO pura debido al casi nulo campo coercitivo que posee dicha muestra.

4. CONCLUSIONES

La obtención de la ferrita de bismuto $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ sintetizada por mecanosíntesis asistida con tratamiento térmico y con una fracción de $Ni^{2+} x=0$, 0.05 y 0.10. Presentó una estructura romboedral con grupo espacial *R3c*, acompañada de fases secundarias como la $Bi_{25}FeO_{40}$ y $Bi_2Fe_4O_9$ las cuales están presentes en distintos porcentajes en las 3 síntesis realizadas, cabe resaltar que las bajas cantidades presentes en las muestras no tiene efectos significativos en la magnetización ya que se

obtienen valores muy similares a trabajos realizados [16] teniendo un efecto más fuerte sobre propiedades eléctricas las cuales no se reportan en este trabajo, en tanto, la caracterización por difracción de rayos X mostró un desplazamiento de los picos principales de la ferrita de bismuto, hacia ángulos menores respecto a 2θ, indicativo de un incremento en el tamaño del cristalito y parámetros de red, originadas por la inclusión del Ni²⁺ dentro de la estructura de la BiFeO₃ así como la diferencia en el tamaño de radio iónico del catión sustituyente Ni²⁺ (0.69Å) respecto al Fe³⁺ (0.64 Å) consecuencia de los cambios antes mencionados en la estructura de la BiFeO₃ los ciclos de histéresis magnética exhiben un cambio de antiferromagnetismo para la fase pura de ferrita de bismuto (0.10 emu/g) hacia ferromagnetismo para las fases BiFe0.95Ni0.05O₃ (1.22 emu/g) y BiFe0.90Ni0.10O₃ (2.89 emu/g) consecuencia de factores como el diferente momento magnético del sustituyente, las posibles interacciones de superintercambio de las nuevas cadenas Fe-O-Ni así como la ligera distorsión de la estructura.

AGRADECIMIENTOS

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT) por el apoyo económico de la beca de posgrado.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Maurya, H. Thota, A. Garg, B. Pandey, P. Chand and H.C. Verma. Journal Physis Condensed. Mater. 2012, vol. 21, pp. 1-6.

[2] N.A. Hill, and K.M. Rabe. Physical Review. 1999, vol. 59, pp. 8759-8769.

[3] C. Ederer and N.A. Spaldin. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2005, vol.17, pp. 128-139.

[4] N. Hiroshi. Materials Science, Ferroelectrics – Physical Efects. 2011, vol. 54, pp. 86-92.

[5] D.C. Jia, J.H. Ke, W. Wang, and Y. Zhou. Journal of the European Ceramic Society. 2009, vol. 26, pp. 3099-3103.

[6] D.C. Jia, J.H. Ke, W. Wang, and Y. Zhou. Journal of the European Ceramic Society. 2009, vol. 26, pp. 3099-3103.

[7] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin and K. M. Rabe. Physis Review. 2005, vol. B71, pp. 201, 202.

[8] C.H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan and J. Seidel. Physis Chemistry. 2012, vol. 29, pp. 96-105.

[9] L. Delphine, C. Dorothee, F. Anne and V. Michael. Laboratory condensed Matter physics. 2008, vol. 10, pp. 213-219.

[10] Q. Xu, H. Zai, D. Wu, T. Qiu, and M. X. Xu. Applied physics letters. 2009, vol. 12, pp. 95.

[11] G. Montes and O. Perales-Pérez. Materials Research Society. 2010, vol. 15, pp. 45-49.

[12] N.G. Sharma, S. Dutta, S.K. Singh and R. Chatterjee. Materials Research Express. 2016, vol. 2, pp. 106-202.

[13] K. Sarkar, S. Mukherjee and S. Mukherjee. Processing and Application of Ceramics. 2015, vol. 9, pp. 53-60.

[14] Amit Kumar and K.L Yadav. Journal of Physis and Chemistry of Solids. 2011, vol. 72, pp. 1189-1194.

[15] D. Lebeugle and D. Colson. Laboratory of Condensed Matter Physics (SPEC). 2013, vol. 23, pp. 85-92.

[16] Z. Jianjuo, Z. Xianghui, S. Liu, W. Zhang and Z. Liu. Journal of alloys and compounds. 2013, vol. 557, pp. 120-123.