ارتقاء خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی در نانو ذرات فریت بیسموت

جانشانی شده با باریم و اربیم

الميرا دهقان و داود ثانوي خشنود*

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۹

در این پروژه نانو ذرات Ba_yEr_xFeO₃ یا Bi_yEr_xFeO (Bi_yE_xFeO) با مقادیر ۱۲ ، ۷ × ۷ × ۱۰ و ۲ ، ۷ × ۷ × ۰۰ به روش سل-ژل ساخته شدهاند. خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این نانوذرات با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (XEC) با ساخته شدهاند. خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این نانوذرات با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (XEC) با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (XEC) با منتخاب شدهاند. خواص ساختاری، میکروساختاری و مغناطیسی این نانوذرات با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی نشر میدان مربوط به نمونه های مندی تبدیل فوریه (T-IR) و مغناطش سنجی ارتعاشی (XSN) در دمای اتاق مشخصه یابی شدهاند. الکوی پراش اشعهی ایکس مربوط به نمونههای Ba_yE₀FeO (To ace, the mission of the second problem (To ace, the second problem (To ace, the mission of the second problem (To ace, the second problem (To ace)) مربوط به نمونه های Ba₀ (Second problem (To ace, the second problem (To ace)) با افزایش میزان غلطت اربیوم انتقال ساختار بلوری از فاز مربوه درال الالاری در اینها می داختار تعراکونال با افزایش میزان غلطت اربیوم انتقال ساختار بلوری از فاز مربوه درال الالاری دانه ها داروره درا الالاری می دود که می میزان غلطت اربیوم اندازه دانه ها با افزایش غلظت اربیوم را نشان می دهد، همچنین متوسط اندازه ی دانها ۱۰۰ – ۵۰ نانومتر است. با توجه با حقه ی پسماند نمونه ها مشاهده می شود که مغناطش باقی مانده مربوم به نمونه می می دود به می خود که منازه دانه باقی مانده مربوم به نمونه می می دود به می خود که مناظش باقی مانده مربوم به نمونه می دود بازه می دود بازه بازه دونه ها ماندازه دانه باقی مانده مربوم را نشان می دهد، همچنین متوسط اندازه ی دانه ما ۱۰۰ –۵۰ نانومتر است. با توجه با حقه ی پسماند نمونه ها مشاهده می شود که مناطش باقی مانده مربوم به نمونه ی می دود به می خود و برابر شده است که دلیل این مربوم روزان می دول از بین رفتن ساختار اسپین چرخان با افزایش غلطت به Ba₀ (Second Corde C

۱ – مقدمه:

چکىدە:

مواد مولتیفروئیک^۱ با داشتن سه خاصیت هم زمان فروئیکی (فرومغناطیس^۲، فروالکتریک^۳ و فروالاستیک^۴) در دهههای اخیر باعث جلب نظر زیادی از نظر کاربرد در ابزارهای چند منظوره شدهاند [۱،۲]. ساختارهای پروسکایت^۵ (با فرمول عمومی (ABO₃) مانند BiFeO₃، BiFeO₃ و REMnO₃ و RECrO₃ (عناصر خاکی کمیاب = RE) یکی از بزرگترین گروهها از مواد مولتی-فروئیک را تشکیل میدهند [۳،۴]. در بین مواد مولتیفروئیک فریت بیسموت (BiFeO₃) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. لایهی نازک این ماده با پلاریزاسیون اشباع $\mu C/cm_2$ ۹۰، از نظر مغناطیسی یک پادفرومغناطیس ضعیف با مومنتوم مغناطیسی $T_c=11.0$ و دمای نیل ماده به دلیل دمای کوری بالا (T_c=11.0) و دمای نیل (T_N = ۶۴۳K) بوده، که کاربردهای دمای بالای این ماده را امکان پذیر میسازد [۵]. از لحاظ ساختاری بلور BFO دارای

- ² ferromagnetism
- ³ ferroelectricity
- ⁴ ferroelasticity

*. **نویسنده مسوول:** استادیار فیزیک حالت جامد، دانشگاه سمنان

d_khoshnood@yahoo.com

¹ Multiferroic

⁵ perovskite

ساختار پروسکایت رومبوهدرال، با گروه فضایی R3c است. BFO در زیر دمای نیل دارای ساختار اسپین چرخان با طول موج ۶۲ نانومتر در راستای محور ۱۱۰[۱ست که این امر منجر به صفر شدن مغناطش کل در این ساختار میشود، و علت اصلی در ناکارامدی این نمونه در برنامههای عملی است [۶]. از این رو بسیاری از تحقیقات در زمینه بالا بردن خواص مغناطیسی این ترکیبات انجام شده است. از جمله روشها برای بالا بردن خواص مغناطیسی این ترکیبات از بین بردن ساختار اسپین چرخان اسپین چرخان اسپین چرخان تر در ناکارامدی این نمونه در برنامههای عملی است [۶]. از این رو بسیاری از تحقیقات در زمینه بالا بردن خواص مغناطیسی این ترکیبات انجام شده است. از جمله روشها برای بالا بردن خواص مغناطیسی این ترکیبات از بین بردن ساختار اسپین چرخان است. یکی از روشها برای از بین بردن این ساختار جانشانی عناصر خاکی نادر (.... (Mn, Co, Cr, ...)) و فلزات گروه دوم جدول تناوبی (.... Ba, Ca, Sr, ...) و فلزات گروه دوم جدول معناوبی (.... ۲۰ Ba) به جای این بردن این ساختار مالهای اخیر جانست. کریبات از بین بردن این این ترکیبات از بین بردن این این ترکیبات از بین بردن این این ترکیبات ای عناصر خاکی نادر (.... ۲۰ Ba) و فلزات گروه دوم جدول است. یکی از روشها برای از بین بردن این ساختار جانشانی عناصر خاکی نادر (.... Mn, Co, Cr) و فلزات گروه دوم جدول تناوبی (.... Ba) به جای یون بیسموت و عناصر واسطه (.... Mn, Co, Cr) به جای آهن است [۹،۱۰]. در سالهای اخیر جانشانی یون ⁴Ba به جای یون بیسموت Bi³ موفقیتآمیز بوده و رفتار فرومغناطیسی فریت بیسموت خالص را در حدود ۱۵

۲- روش آزمایش

در این پروژه نانو ذرات Ba_yEr_xFeO₃، نیترات آهن (Bi(NO₃))، نیترات باریم (Ba(NO₃)) و اکسید اربیوم (Er₂O₃) بر بیسموت (Ba(NO₃).5H₂O) و اکسید اربیوم (Er₂O₃)، Ba_yEr_xFeO) و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد حل شدند. پس از انحلال اساس استکیومتری مناسب در محلول رقیق شده با اسید نیتریک و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد حل شدند. پس از انحلال کامل اسید تارتاریک (C6H6O7)را به عنوان کمپلکس ساز به محلول اضافه کردیم. این محلول زرد رنگ در بازه ۴۰-۵۰ درجه سانتی گراد برای جلوگیری از ایجاد رسوب و ایجاد یک محلول همگن به مدت چند ساعت هم زده شد. در ادامه با فرآیند حرارتدهی حلال شروع به تبخیر شدن می کند و ایتدا محلول به حالت کلوئیدی در میآید و سپس ژل شکل میگیرد. پس از آن ژل حاصل به مدت ۸۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در نتیجه این مرحله آب و گازهای SOQ و CO₂ از ژل خارج و پیوندهای اولیه شکسته میشوند و ماده اصلی حاصل میشود. در ادامه، برای اطمینان از خشک شدن، ژل به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در نتیجه این مرحله آب و گازهای SOQ و محاد در امامه با نیزید در دمای ۲۰۱۰ درجه سانتی گراد خشک شده و در نتیجه این مرحله آب و گازهای SOQ و NOC در مدی در ای مدی ۲۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت، سپس برای اطمینان از خروج گازها به مدت ۱ ساعت در دمای مدی در مانتی گراد قرار گرفت و در نهایت برای تشکیل ترکیب مورد نظر و از بین بردن تمام ناخالصیهای محصول به وسیله ی اسید نیتریک رقیق شده شستشو و به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه گردید. برای تجزیه و تحلیل ساختاری نانو پودرهای تولید شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) با مشخصات (XRD) در جه در دمای (Advance) و تابش تک فام Cu Ka ک (A ~ 1.5406 Å) در گسترهی ۲θ بین ۹۰–۱۰ درجه و با گامهای ۲۰٫۰۵ درجه در دمای اتاق استفاده شد. اندازهی ذرات و مورفولوژی نمونهها به وسیله میکروسکوپ الکترونی نشر میدان (FE-SEM) با مشخصات (LEO 912 AB, Carl Zeiss SMT,Germany, 120 kV) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور تایید تشکیل ساختار پروسکایت، آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه (TR SHIMADZU) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور تاید تشکیل مغناطیسی این نانو پودرها به وسیله دستگاه مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM) با مشخصات (Lakeshore 7400) در دمای

۳- تجزیه و تحلیل دادهها و نتایج

۳-۱ تجزیه و تحلیل ساختاری

شکل ۱ نمایش الگوهای XRD نانوذرات Bi_{1-v-x}Ba_vEr_xFeO₃ با مقادیر ۱۵ y = ۰٬۱۵ و ۲٫۱۰، ۱۰٬۰۵، ۲٫۰۰ در دمای اتاق پس از کلسینه شدن را نشان میدهند. همانطور که مشاهده شده است، عدم حضور فاز ناخالصی در الگوهای پراش حاکی از تولید نانو ذرات به طور کاملا تکفاز میباشند. با این حال، مقدار ناچیزی فاز ناخالصی ErFeO₃ تنها در نمونه با ۰٬۱۵ = y و x = ۰٫۲ دیده میشود. در مرحلهی اول اثر جانشانی یون باریم (Ba²⁺) در ساختار فریت بیسموت مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور قله غالب در محدودهی ۳۳ $\geq au heta = 1$ در شکل (۱– الف) نشان داده شده است، با توجه به شکل روشن است که صفحات (۱۰۴) و (۱۱۰) با افزایش غلظت باریم به سمت زوایای پائین تر جابه جا شدهاند. بنابراین بر اساس قانون براگ یارامترهای شبکه افزایش یافته است. انبساط شبکه را میتوان به بزرگتر بودن شعاع یونی باریم (۱/۴۹ Å) نسبت به شعاع یونی بیسموت (Å ۱/۱۷) نسبت داد [۱۲]. علاوه بر این تمام قلههای دو شاخه مانند {(۱۰۴) و (۱۱۰)}، {(۰۰۶) و (۲۰۲)}، {(۱۱۶) و (۱۲۲)} و قلهی سه شاخه {(۱۸)، (۲۱۴) و (۰۰۳)} در یک قله ادغام شدهاند. این نشان می دهد که با جانشانی باریم به جای بیسموت در فریت بیسموت یک انتقال فاز از ساختار رومبوهدرال به ساختار تتراگونال در حال وقوع است. این نتیجه در توافق خوبی با مقالات یاد شده است [۹،۱۰]. از سوی دیگر برای بررسی جانشانی یون اربیوم (Er³⁺) در Bi_{0.85}Ba_{0.15}FeO₃ از روش مشابه استفاده شد. که می توان تغییرات جزئی را در شکل (۱- ب) مشاهده کرد. با توجه به کوچکتر بودن شعاع یونی اربیوم (۱٬۰۳ Å) نسبت به شعاع یونی بیسموت (A ۱٬۱۷) جابهجایی قلههای اصلی پراش به سمت زوایای بزرگتر است [۱۳]. علاو بر این با مقایسه قلههای XRD در اطراف°۵۷ و ۵۹٬۵۱ = ۲۹ درمی یابیم که شدت قلههای ا (۰۰۶)، (۱۲۲) و (۱۰۸) با افزایش غلظت اربیوم کاهش می یابند. علاوه بر این قلهی جدیدی در $^{\circ}$ ۲۶ = θ در نمونهی $^{\circ}$ ۲۰ = x ایجاد شده است که در (شکل ۱- ب) قابل مشاهده است. این روند نشان دهنده ی وقوع گذار بلوری است که در آن می توان به همزیستی ساختار رومبوهدرال-تتراگونال و رومبوهدرال-اورتورومبیک اشاره کرد.



شکل۱- نمودارهای پراش پرتو X نمونههای فریت بیسموت جانشانی شده با اربیوم و باریم الف) Bi_{1-y}Ba_yFeO₃ (الف) و داخل شکلها، بزرگنمایی جابهجایی قله اصلی پراش ترکیبات را نشان میدهد.

۳-۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی نشر میدان

تصاویر FE-SEM جهت بررسی مورفولوژی ذرات و تشخیص ابعاد دانهها مورد استفاده قرار می گیرد. این تصاویر نتایج حاصل از پهنشدگی قلههای براگ را تأیید می کند. تصاویر FE-SEM که در ادامه می آیند، مربوط به ترکیب Bi_{0.65-x}Ba_{0.15}Er_xFeO₃ (۲/۰ و ۲/۰،۰/۰،۰/۰ و ۲/۰،۰/۰،۰/۰ هستند. همان گونه که در (شکل ۲) مشخص است، اندازه دانهها به کمتر از ۶۲ نانومتر (۴۰–۵۰ نانومتر) رسیده است. این اندازه برای دانهها از آن جهت مناسب به نظر می رسد که می تواند ساختار اسپین چرخان در فریت بیسموت را لغو کند و از تکمیل شدن آن جلوگیری کند. این کوچک شدن ابعاد می تواند به دو دلیل باشد، (۱) استفاده از روش سل-ژل و دمای کلسیناسیون به نسبت پایین ۵۰۰ درجه سانتی گراد (۲) جانشانی یون اربیوم با شعاع یونی (۸ ۳۲–۱۰ به جای یون بیسموت (۸ ۲/۱ اینه) در شبکه. همچنین تصاویر نشان می دهد دانهها تقریباً یکدست هستند که این خود نشان دهنده خلوص مناسب ماده است.



Bi_{0.85-x}Ba_{0.15}Er_xFeO₃ شکل ۲- تصاویر FE-SEM مربوط به نانوپودرهای (الف) ۲ (ب x = ۰٫۱۵ (ب) x = ۰٫۱۵ (د) ۲ (د) (الف)

۳-۳ آناليز تبديل فوريه

آنالیز FT-IR میتواند تاییدی برای ساختار پروسکایت نمونهها باشد. به همین جهت طیف جذبی تبدیل فوریه برای تمام نمونههای Bi_{0.85}-xBa_{0.15}Er_xFeO₃ (۲/۰ و ۱/۰، ۵۰/۰۰، (۲۰۰۰) تهیه شده است. همان طور که ذکر شده است، نانو پودرهای تهیه شده در کار حاضر به روش سل-ژل و با استفاده از اسید تارتاریک به عنوان کمپلکس ساز سنتز شدهاند. در طیف مربوط به نمونهها (شکل ۳) همواره قلههای تیز در محدوده بین (¹⁻ ۲۰۰۰ م⁻¹) مشاهده میشود، که این قلهها به پیوندهای موجود در اکسیدهای فلزی مربوط میشود، که به علت سنگینی پیوندها معمولاً در محدوده انرژیهای بالا مشاهده میشود. یکی از این پیوندها، پیوند کششی پادمتقارن و پیوند خمشی Jeo (¹⁻ ۲۰۰۰ م⁻¹) است که از مشخصات گروههای FeO₆ در سیستمهای پروسکایتی است. پیوندهای دیگر از جمله پیوندهای ارتعاشیJeo (¹⁻ ۲۰۰۰) مشاهده میشود. یکی از سیستمهای پروسکایتی است. پیوندهای دیگر از جمله پیوندهای ارتعاشیJeo (¹⁻ ۲۰۰۰) است که از مشخصات گروههای موجود مربوط میشود. قله ملایم در محدوده عدد موج (¹⁻ ۲۰۵ مالاً ۲۰ مالاً) مشخصه گروههای O-O و H-می باشد. قلههای نشاندهنده دالم و یون ¹⁻ ۲۰۵ در ا⁻¹ ۲۰۰۰) و (¹⁻ ۲۰۰ میار) مشخصه گروههای O-O و H-می باشد. قلههای نشاندهنده دالم و یون ¹⁻ ۲۰۰۰ در منحنی FeO⁶ در محدود باندی (¹⁻ ۲۰۰۰ میار) مشخصه مروههای O-O و H-می باشد. قلههای نشاندهنده دالم و یون ¹⁻ ۲۰۰۰ در مالاً در منحوش میاندی (¹⁻ ۲۰۰۰ در میسیره) مشخصه مروههای O-O و H-می میند. محدود قلیم موجود در حدود عدد موج (¹⁻ ۲۰۵ مالاً) مربوط به حضور آب در نمونه است و پیوند H-O را شوند، همچنین قله پهن و ملایم موجود در حدود عدد موج (¹⁻ ۲۰۰ مالاً) مربوط به حضور آب در نمونه است و پیوند H-O را کرد، عمق این قلهها هم نشاندهنده میزان وجود پیوندهای یادشده در ترکیب است. به همین دلیل میتوان در نظر داشت که سهم بیشتر پیوندهای موجود در این ترکیب به پیوندهای اصلی ساختار پروسکایتی فریت بیسموت اختصاص دارد. دادههای مربوط به طیف نمونهها در (جدول ۱) فهرست شدهاند [۱۴].



شکل ۳ - طیفهای تبدیل فوریه نمونه (x= ۰/۰ ، ۰/۰۵ ، ۰/۱ و ۲/۰، ۵ ، ۰/۱ ، ۲/۰۵ ، x= ۰/۰) در دمای اتاق.

مدهای FT-IR	X=•/•	$x = \bullet_{/} \bullet \Delta$	$\mathbf{X} = \mathbf{\cdot}_{I} \mathbf{i}$	x=•, ٢ •
Fe-O	۵۵۷٫۳۹	۵۲۰٫۸۹	۵۶۵٬۱۰	۵۵۹٬۳۲
\mathbf{NO}_3^{-1}	۸۱۱٬۹۸	٨١١٫٩٨	۸۱۳٬۹۰	٨١٣/٩٠

جدول ۱- دادههای طیف FT-IR مربوط به نمونههای Bi_{085-x}Ba_{0.15}Er_xFeO₃ (۲٫۰ و ۲٫۰۰، ۲٫۰۵، ۲٫۰۰).

۴-۳ مغناطیس سنجی ارتعاشی

برای افزایش خواص مغناطیسی فریت بیسموت خالص ابتدا میزان تغییر خاصیت مغناطیسی این مواد را با جانشانی باریم (Ha²⁺) با مقادیر (۱۳، ۱۵ و ۱۷ درصد)به جای یون بیسموت (Bi³⁺)را بررسی میکنیم. (شکل ۴- الف) حلقه پسماند (Ba²⁺) مناطیسی(M-H) مربوط به نانو ذرات Bi_{1-y}BayFeO₃ (۱۷,۰ و ۱۵,۰ ، ۱۳,۰ = y) در دمای اتاق را نشان میدهد. با توجه به شکل می بینیم که مقادیر ماکزیمم (H_c) و (R_c) مربوط به نمونه ۱۵ (با از این پاریم این در این می دهد. با توجه به شکل می بینیم که مقادیر ماکزیمم (H_c) و (H_c) مربوط به نمونه (M-H) مربوط به نانو ذرات Bi_{1-y}BayFeO₃ (۱۹ (با ۱۷ – و ۱۵ (۲۰ (۲۰ (۲۰ (۲۰ – و ۱۹ – ۱۹) در دمای اتاق را نشان می دهد. با توجه به شکل می بینیم که مقادیر ماکزیمم (H_c) و (H_c) مربوط به نمونه ۱۵ (۲۰ – و ۱۹ – ۱۰ (۲۰ (۲۰ (۲۰ – و ۱۹ – ۱۹) در دمای اتاق را نشان می دهد. با توجه به شکل می بینیم که مقادیر ماکزیمم (H_c) و (H_c) مربوط به نمونه ۱۵ (۲۰ – و ۱۹ – ۱۰ (۲۰ – ۱۹ – ۱۱ – ۱۱) در می توان مرتبط با از بین رفته ساختار اسپین چرخان با جانشانی باریم دانست. با افزایش بیشتر باریم از مقدار ۱۹ – ۱۹ – ۱۹ ساختار اسپین چرخان از بین رفته و نمونه ها به آنتی فرومغناطیس خطی شده و خاصیت مغناطیسی آن کاهش می بابد، از این رو به منظور افزایش بیشتر خواص مغناطیسی نمونهها تبدیل به آنتی فرومغناطیس خطی شده و خاصیت مغناطیسی آن کاهش می بابد، از این و به منظور افزایش بیشتر خواص مغناطیسی نمونهها ⁴ Er به جای یونهای ⁴ Bi³ در نمونه Bi_{0.85} - xBa_{0.15} Er_xFeO₃ جانشانی شدهاند. حلقه ی پسماند مغناطیسی در دمای اتاق برای نانو ذرات Bi_{0.85} - xBa_{0.15} Er_xFeO₃ (۲٫۰ و ۱٫۰ ، ۱٬۰ (۲٫۰ (۲٫۰ (۲٫۰))) در (شکل ۴ – ب) پسماند مغناطیسی در دمای اتاق برای نانو ذرات Bi_{0.85} - xBa_{0.15} Er_xFeO₃ (۲٫۰ و مار می می با افزایش می می با افزایش می می با افزایش می می با در اشکا ۴ – ب) در (شکل ۴ – ب) پسماند مغناطیسی در دمای اتاق برای نانو ذرات Bi_{0.85} - xBa_{0.15} Er_xFeO₃ (۲٫۰)) در (شکل ۴ – ب) در (شکل ۴ – ب)

٤- نتیجه گیری

در این مقاله نانو ذرات Bi_{1-x-y}Ba_yEr_xFeO₃ با استفاده از اسید تارتاریک و به روش سل-ژل تهیه شدهاند. با جانشانی در BFO بر اساس مشاهدات تغییر ساختار از رومبوهدرال به اورتورومبیک قابل مشاهده است. تجزیه و تحلیل الگوهای پراش اشعهی ایکس (XRD) تغییر ساختار بلوری از فاز رومبوهدرال –تتراگونال به رومبوهدرال-ارتورومبیک با افزایش غلظت اربیوم در نمونهها را نشان میدهد. در ترکیبات Bi_{1-y}Ba_yFeO₃ در نمونهی ۲۰/۵ به مقدار مغناطش باقیمانده و میدان وادارنده در امونهها را نشان میدهد. در ترکیبات Bi_{1-y}Ba_yFeO₃ در نمونهی ۲۰/۵ به مقدار مغناطش باقیمانده و میدان وادارنده دارای ماکزیمم مقدار است. علاوه بر این، افزایش قابل توجهی را در خاصیت مغناطیسی ترکیبات BB_{0.15}E_xFO با افزایش



۵- منابع:

- [1] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, Nature, 442 (2006) 759.
- [2] D. I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater., 306 (2006) 1.
- [3] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, Appl. Phys. Lett., 91 (2007) 022907.
- [4] H. Satoh, S. i. Koseki, M. Takagi, W. Y. Chung, N. Kamegashira, J. Alloys Compd., 259 (1997)176.
- [5] J. Wang, H. Zheng, V. Nagarajan, B. Liu, S. B. Ogale, D. Viehland, V. Venugopalan, D. G. Schlom, M. Wutting, R. Ramesh, J. B. Neaton, U. V. Waghmare, N. A. Hill, K. M. Rabe, *Science*, **299** (2003) 1719.
- [6] B. Ruette, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov, A. Bush, J. F. Li, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, D. Viehland, *Phys. Rev. B.*, 69 (2004) 064114.
- [7] G. S. Lotey, N. K. Verma, Superlattices and Microstructures, 60 (2013) 60.
- [8] J. Ray, A. K. Biswal, S. Acharya, V. Ganesan , D. K. Pradhan, P. N. Vishwakarma, J. Magn. Magn. Mater., 324 (2012) 4084.
- [9] W. Wei, H. Xuan, L. Wang, Y. Zhang, K. Shen, D. Wang, T. Qiu, Q. Xu, *Physica B*, 407 (2012) 2243.
- [10] R. Das, K. Mandal, J. Magn. Magn. Mater., 324 (2012) 1913.
- [11] H. Deng, M. Zhang, Z. Hu, Q. Xie, Q. Zhong, J. Wei, H. Yan, J. Alloys Compd., 582 (2014) 273.
- [12] R. D. Shannon, Acta Cryst. A, 32 (1976) 751.
- [13] H. F. Zhou, Z. L. Hou, L. B. Kong, H. B. Jin, M. S. Cao, X. Qi, *Phys. Status Solidi A.*, 210 (2013) 809.
- [14] S. Chauhan, et al. Ceramics International 396 (2013): 639.
- [15] L. Xing'ao, W. Xiwang, L. Yongtao, M. Weiwei, L. Peng, Y. Tao, Y. Jianping, *Mater. Lett.*, 90 (2013) 152.