

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 62.23.St, 68.47.Gh, 77.80.bg, 77.80.bn, 84.32.Dd

### Физическая природа резистивных переключений в мезоскопических контактах на основе сложных оксидов переходных металлов

А. П. Шаповалов<sup>\*,\*\*</sup>, В. П. Блощицкий<sup>\*\*\*</sup>, О. В. Горностаева<sup>\*\*\*\*,\*\*\*\*\*</sup>,  
М. В. Залуцкий<sup>\*\*\*\*,\*\*\*\*\*</sup>, А. А. Кордюк<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина*

<sup>\*\*</sup>*Киевский академический университет НАН и МОН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина*

<sup>\*\*\*</sup>*Донецкий национальный технический университет,  
пл. Шибанкова, 2, 85300 Покровск, Украина*

<sup>\*\*\*\*</sup>*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*Донецкий национальный университет имени Василя Стуса,  
ул. 600-летия, 21, 21021 Винница, Украина*

Предложен новый механизм резистивных переключений в мезоскопических гетероконтактах, образованных остриём типичного металла с поверхностью массивных образцов оксидов переходных металлов со струк-

---

Corresponding author: Andrii Petrovych Shapovalov  
E-mail: shapovalovap@gmail.com

<sup>\*</sup>*V. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,  
2 Avtozavods'ka Str., 04074 Kyiv, Ukraine*

<sup>\*\*</sup>*Kyiv Academic University, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>\*\*\*</sup>*Donetsk National Technical University, 2 Shybankov Sqr., 85300 Pokrovs'k, Ukraine*

<sup>\*\*\*\*</sup>*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*Vasyl' Stus Donetsk National University,  
21 600-richchya Str., 21021 Vinnytsia, Ukraine*

Please cite this article as: A. P. Shapovalov, V. P. Bloschchyskii, O. V. Gornostaeva, M. V. Zalutskii, and O. A. Kordyuk, The Physical Nature of Resistive Switchings in Mesoscopic Contacts Based on the Complex Oxides of the Transition Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 8: 1005–1016 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.08.1005.

турой перовскита, которые в своём объёме являются проводниками. Основываясь на экспериментальных данных о том, что приповерхностная область допированных сложных оксидов является крайне неоднородной с неметаллическим характером проводимости, авторы предполагают наличие в ней спонтанной поляризации даже в отсутствие внешнего электрического поля. Включение последнего будет приводить к переориентации мезоскопических электрических диполей в направлении поля. В таком случае гистерезис вольт-амперных характеристик является следствием нелинейной связи между приложенным электрическим полем и электрическим зарядом в кристаллической структуре. Приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что двузначные вольт-амперные кривые наблюдаются в гетероструктурах с разными перовскитными материалами.

**Ключевые слова:** мезоскопические структуры, сложные оксиды переходных металлов, приповерхностная область, электрические диполи, гистерезис.

Запропоновано новий механізм резистивних перемикач у мезоскопічних гетероконтактах, утворених вістрям з типового металу із поверхнею масивних зразків оксидів перехідних металів зі структурою перовскіту, які у всередині є провідниками. Ґрунтуючись на експериментальних даних про те, що приповерхнева область допованих складних оксидів є вкрай неоднорідною із неметалічним характером провідності, автори припускають наявність в ній спонтанної поляризації навіть за відсутності зовнішнього електричного поля. Включення останнього буде приводити до переорієнтації мезоскопічних електричних диполів у напрямку поля. В такому випадку гістереза вольт-амперних характеристик є наслідком нелінійного зв'язку між прикладеним електричним полем та електричним зарядом у кристалічній структурі. Наведено експериментальні дані, які свідчать про те, що двозначні вольт-амперні криві спостерігаються в гетероструктурах з різними перовскітними матеріалами.

**Ключові слова:** мезоскопічні структури, складні оксиди перехідних металів, приповерхнева область, електричні диполі, гістереза.

A new mechanism of resistive switchings in the mesoscopic heterocontacts formed by a conventional-metal tip with a surface of bulk transition-metal oxide samples with a perovskite structure, which are conductors in their interior, is proposed. Based on the experimental data proving that the near-surface region of doped complex oxides is highly inhomogeneous with non-metallic conductivity, authors assume the presence of spontaneous polarization in it, even in the absence of an external electric field. Turning on the field will lead to a reorientation of mesoscopic electric dipoles in a field direction. In this case, the hysteresis of current–voltage characteristics is a result of the nonlinear coupling between the applied electric field and the electric charge inside the crystal structure. Experimental data are presented indicating that double-valued current–voltage curves are observed in the heterostructures with various perovskite materials.

**Key words:** mesoscopic structures, complex transition-metal oxides, near-

surface region, electric dipoles, hysteresis.

*(Получено 18 июля 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с общепризнанными представлениями металлы не могут быть сегнетоэлектриками, поскольку статические внутренние электрические поля в них экранируются электронами проводимости [1]. Тем не менее, в 1965 году Андерсон и Блаунт предсказали возможность реализации сегнетоэлектрического металла, в котором соответствующий структурный переход происходит в металлическом состоянии [2]. В работе [3] авторы сообщили о первой идентификации такого структурного превращения в соединении  $\text{LiOsO}_3$  (соль металла лития и неустойчивой в свободном состоянии осмиевой кислоты), которое при  $T_s = 140 \text{ K}$  превращается из centrosymmetric в нецентросимметричный металл с особой полярной осью, вдоль которой ориентируются электрические диполи. Согласно теоретическим представлениям, основные характеристики таких материалов существенно отличаются от свойств стандартных металлов в нормальном состоянии. В частности, в отличие от последних, «полярные» проводники должны иметь несбалансированное, асимметричное распределение зарядов и при этом сохранять металлические свойства благодаря наличию свободных электронов.

Что касается дальнедействующих кулоновских сил, которые инициируют сегнетоэлектрическое поведение, то они имеют ту же физическую природу, что и в случае изоляторов [4]. Наиболее важными сегнетоэлектриками с технической точки зрения являются оксиды с перовскитной структурой, высокая чувствительность которых к дефектам, внешним воздействиям и граничным условиям является результатом очень деликатного баланса между кулоновским дальнедействием и короткодействующим отталкиванием, как это было продемонстрировано в работе [4] на примере двух классических сегнетоэлектриков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ .

Возможна ли реализация сегнетоэлектрического упорядочения в купратных соединениях, которые также имеют перовскитную структуру? Длительное время считалось, что эти материалы не могут проявлять сегнетоэлектрических свойств, поскольку и их кристаллическая структура, и магнитный порядок (в том случае, когда он имеет место) являются симметричными относительно пространственной инверсии. Это утверждение, действительно, справедливо для купратных соединений с определённой стехиометрической структурой либо с оптимальным допированием. Авторы статьи [5] обратили внимание на то, что инвариантность относительно пространственной инверсии может нарушаться в небольших мезоско-

пических областях, которые образуются при сравнительно малых количествах легирующего элемента. Они исследовали простейшее со структурной точки зрения перовскитное соединение из числа высокотемпературных сверхпроводников  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ , которое представляет собой результат допирования дырками антиферромагнитного моттовского диэлектрика  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с температурой Нееля  $T_N = 320$  К. Авторы обнаружили возникновение сегнетоэлектрического упорядочения в монокристаллических образцах  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  ниже температуры 4,5 К. Они предположили, что нестехиометрические ионы кислорода занимают междуузельные положения в элементарной ячейке  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  соединения, вызывая смещение апикальных кислородных ионов в  $\text{CuO}_6$  октаэдрах, на основе которых построена структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Такие искажения кислородных октаэдров приводят к появлению локальных электрических диполей, формирующихся вокруг внедрённых атомов кислорода, которые объединятся в кластеры.

Следует заметить, что эта гипотеза не является единственной, и помимо неё было высказано также предположение о формировании поляронов в окрестности внедрённых атомов, чисто магнитном происхождении и др.; см. соответствующую дискуссию и ссылки в работе [6], где авторы привели новые результаты для других La-214 купратных соединений, в частности тех из них, которые получают в результате допирования исходного соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  стронцием или литием. Дело в том, что эти ионы (в отличие от избыточного кислорода) занимают стехиометрические позиции в элементарной ячейке La–Cu–O, и поэтому непосредственной связи между ними и дипольными моментами нет. В работе [6] было обнаружено сегнетоэлектрическое поведение монокристаллов  $\text{La}_{1,999}\text{Sr}_{0,001}\text{CuO}_{4+y}$  в разных кристаллографических направлениях, которое оказалось подобным описанным выше результатам для  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ . При этом в  $\text{La}_2\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4+y}$  ( $x = 0,01$  и  $0,04$ ) измеренные значения электрической поляризации оказались в несколько раз выше, чем в  $\text{La}_{1,999}\text{Sr}_{0,001}\text{CuO}_{4+y}$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ . Таким образом, было установлено, что сегнетоэлектрическая фаза присутствует во всех изученных La-214 купратах и имеет, по-видимому, один общий механизм, обусловленный, во-первых, локальным структурным искажением  $\text{CuO}_6$  октаэдров и, во-вторых, неоднородным распределением заряда в материале, которое приводит к образованию соответствующих кластеров. Электрическая поляризация, наблюдавшаяся при очень низких температурах, связана, по-видимому, со стабилизацией некоторого упорядоченного состояния в системе локальных электрических диполей.

Если следовать логике работы [6], то далее необходимо выяснить, насколько общим является данное явление для всех оксидов со структурой перовскита (свидетельства сегнетоэлектрического поведения в иттрий-бариевом купрате YBCO были приведены в ран-

ней работе [7]). К настоящему времени получено много убедительных доказательств того, что примыкающая к поверхности наноразмерная область допированных сложных оксидов со структурой перовскита является крайне неоднородной по концентрации допирующего элемента; см., например, данные сканирующей туннельной микроскопии для YBCO плёнок [8], а также другие свидетельства приповерхностных неоднородностей [9, 10]. Не исключено, что в мезоскопической окрестности границы раздела перовскит–вакуум образуется недодопированный слой сложного оксида с сегнетоэлектрическим упорядочением. В таком случае направление спонтанной поляризации может быть изменено с помощью внешнего электрического поля. Однако такие изменения будут носить гистерезисный характер из-за нелинейной связи между приложенным электрическим полем и электрическим зарядом в кристаллической структуре. На этом эффекте основан принцип работы сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти FeRAM, которая представляет собой конденсатор на основе сегнетоэлектрической прослойки с записью информации путём изменения вектора поляризации сегнетоэлектрического слоя разностью потенциалов между электродами [11, 12].

Таким образом, одним из косвенных доказательств реализации сегнетоэлектрического упорядочения на поверхности сложных оксидов может быть анализ влияния высоких электрических полей на проводимость соответствующих гетероструктур. Ниже мы приводим экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что эффект резистивных переключений характерен для широкого круга гетероконтактов, образованных остриём стандартного металла (серебра) с поверхностью массивных образцов сложных оксидов переходных металлов, которые являются проводниками. В третьем разделе мы обсуждаем перспективы использования данного явления для создания FeRAM-памяти нового типа и, наконец, в выводах формулируем дальнейшие задачи.

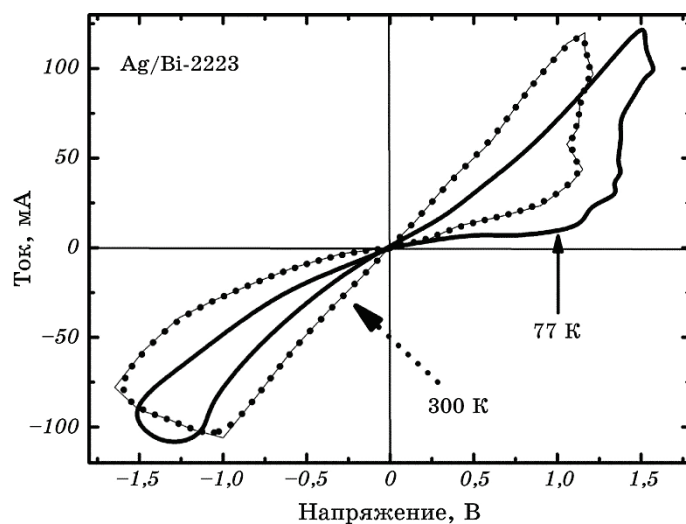
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовались контакты, образованные острием из серебра и объёмным поликристаллическим образцом сложного оксида переходного металла. Свойства оксидов металлов переменной валентности определяются катионным составом и кислородным содержанием, которые могут относительно легко варьироваться. Изученные материалы были получены с помощью стандартной керамической технологии. Вначале соответствующие компоненты перемешивались, подвергались всестороннему сжатию, а затем отжигались при температурах выше 1000°C. Полученные гранулы измельчались, и процесс повторялся ещё несколько раз для получения материала

высокой плотности. Таким образом, были получены полосы оксидов, которые служили одним из электродов исследуемой гетероструктуры. Насыщение кислородом осуществлялось в лабораторной печи при охлаждении до комнатной температуры. Вольт-амперные ( $I$ - $V$ ) характеристики контактов серебра со сложными оксидами измерялись с помощью четырёхзондового метода при комнатной температуре и температуре жидкого азота  $T = 77$  К в широкой области напряжений от  $-2$  до  $+2$  В. Полученные  $I$ - $V$  кривые, которые демонстрировали явно выраженный гистерезис и наличие двух ветвей с существенно разными сопротивлениями, приведены ниже на рис. 1–3.

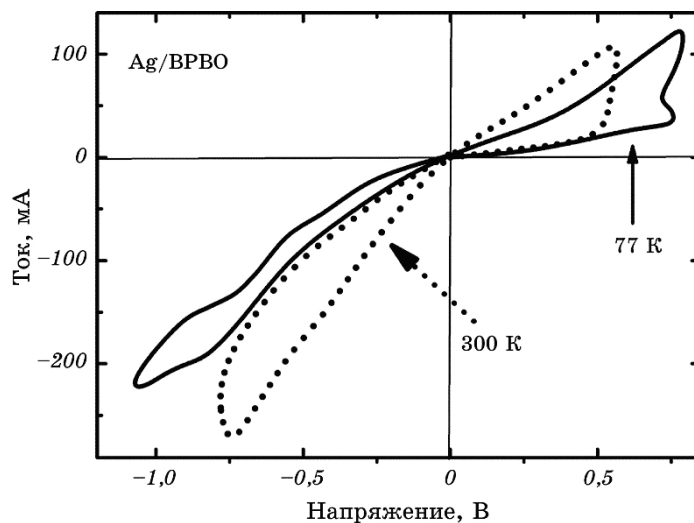
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Первый исследованный материал представлял собой высокотемпературный купратный сверхпроводник  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi-2223). Для этого соединения характерна резкая анизотропия основных характеристик, обусловленная слоистым характером его кристаллической структуры. Варьируя химический состав исходных смесей и



**Рис. 1.** Типичные гистерезисные вольт-амперные характеристики мезоскопического гетероконтакта, образованного серебряным электродом и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  соединением, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

**Fig. 1.** Typical hysteretic current-voltage characteristics of a mesoscopic point contact formed by a silver counter-electrode and the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  compound measured at room temperature and that of liquid nitrogen.



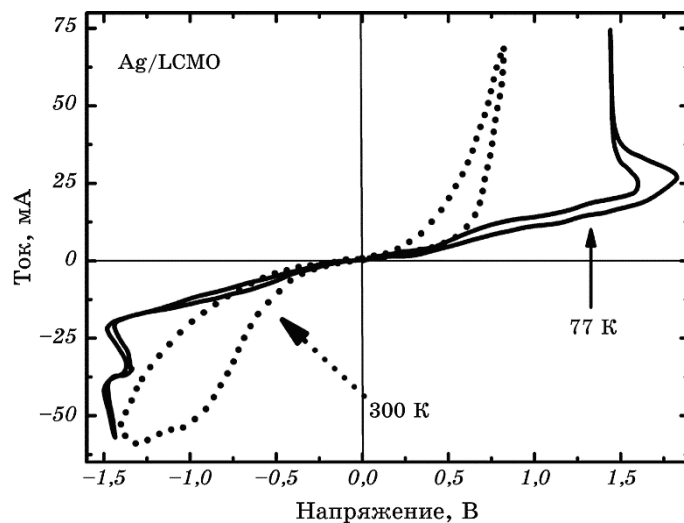
**Рис. 2.** Типичные гистерезисные вольт-амперные характеристики мезоскопического гетероконтакта, образованного серебряным электродом и  $\text{BaPb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{O}_3$  соединением, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

**Fig. 2.** Typical hysteretic current–voltage characteristics of a mesoscopic point contact formed by a silver counter-electrode and the  $\text{BaPb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{O}_3$  compound measured at room temperature and that of liquid nitrogen.

режимы отжига (температура, время, состав газовой среды, гранулированный состав), нам удалось получить практически однородные образцы, которые имели температуру перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние  $T_c \cong 103$  К. Рисунок 1 демонстрирует  $I$ – $V$ -зависимости, полученные для  $\text{Bi-2223}$  контактов.

Вторым материалом был безмедный сложный оксид на основе висмута  $\text{BaPb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{O}_3$  (ВРВО). Это соединение с температурой перехода  $T_c \cong 13$  К в сверхпроводящее состояние было известно задолго до открытия высокотемпературной сверхпроводимости в купратах. Его особенностью является сравнительно низкая плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, и поэтому оно представляет собой, в первую очередь, удобный модельный объект для выявления механизма высокотемпературной сверхпроводимости в перовскитоподобных структурах. На рисунке 2 представлены результаты измерений эффекта резистивных переключений в ВРВО поликристаллическом образце.

Наконец, третьим материалом был манганит  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  (ЛСМО), который, как известно, обладает колоссальным магнетосопротивлением вблизи комнатной температуры и относится к классу сильно коррелированных электронных систем. Появление метал-



**Рис. 3.** Типичные гистерезисные вольт-амперные характеристики мезоскопического гетероконтакта, образованного серебряным электродом и  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  соединением, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

**Fig. 3.** Typical hysteretic current–voltage characteristics of a mesoscopic point contact formed by a silver counter-electrode and the  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  compound measured at room temperature and that of liquid nitrogen.

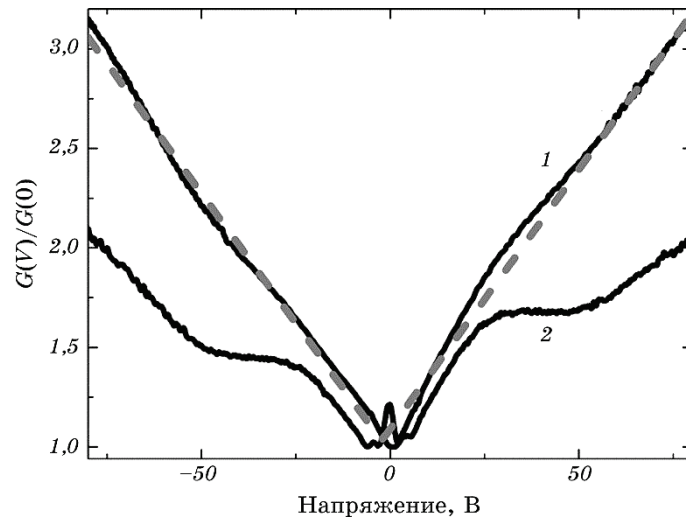
лической ферромагнитной фазы в манганитах основано на предположении о сильном внутриатомном обмене между локализованным спином и делокализованным электроном. Благодаря этому спин электрона выстраивается параллельно спину иона, и электрон оказывается способным передвигаться от узла к узлу решётки, понижая полную энергию системы. Измеренные вольт-амперные характеристики контакта серебряного острья с образцом  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , приведённые на рис. 3, в целом подобны результатам для других образцов, которые принципиально отличаются от манганита своей электронной структурой; см. рис. 1 и 2.

Подчеркнём ещё раз качественное совпадение результатов для трёх принципиально разных сложных оксидов переходных металлов, что, по нашему мнению, указывает на единый физический механизм, определяющий гистерезисное поведение соответствующих  $I$ – $V$ -кривых. Ещё один сложный оксид, который демонстрирует резистивные переключения, — это иттрий-бариевый купрат  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO), широко применяемый высокотемпературный сверхпроводник, известный тем, что он является первым сверхпроводящим соединением с критической температурой, большей чем 77 К ( $T_c = 93$  К). Известно, что его свойства, в том числе, и поверхностные



существенно зависят от внешних условий, в которых был получен образец; см., например, [13]. Помимо двузначных вольт-амперных характеристик, наглядным доказательством изменения приповерхностного слоя в YBCO образцах является проявление сверхпроводящей щели  $\Delta$  данного материала при переходе от одной ветки  $I$ - $V$ -кривой на другую. В работе [14] была измерена дифференциальная проводимость  $G(V) = dI(V)/dV$  контакта Ag/YBCO при 4,2 К, когда  $\Delta$  имеет величину порядка 20 мэВ [9]. Кривая  $G(V)$  для высокорезистивной ветки демонстрировала необычную линейную зависимость  $G(V) = \text{const} \cdot |V|$ , которая, видимо, является проявлением неупругого туннелирования электронов через диэлектрический приповерхностный слой в состоянии, близком к антиферромагнитному [10]. В то же время измерения  $G(V)$  для низкорезистивной ветки показывают наличие щелевой особенности; см. рис. 4.

Окончательное установление этого механизма будет способствовать созданию нового типа энергонезависимой памяти. Как известно, сегнетоэлектрическая память FeRAM, которая представляет собой



**Рис. 4.** Зависимость низкотемпературной дифференциальной проводимости  $G(V) = dI(V)/dV$  для контакта Ag/YBCO от поданного на него напряжения (сплошные линии) для двух веток вольт-амперной характеристики — высоко- (1) и низкорезистивной (2) [14]. Штриховая линия соответствует соотношению  $G(V) = G_0|V|$ ,  $G_0 = G(V = 0)$ ; температура измерений — 4,2 К.

**Fig. 4.** Low-temperature differential conductance  $G(V) = dI(V)/dV$  for versus-voltage dependences of an Ag/YBCO contact for two branches of the current-voltage characteristic, high-resistive (1) and low-resistive (2) ones [14]. The dashed line corresponds to the relation  $G(V) = G_0|V|$ ,  $G_0 = G(V = 0)$ ; the temperature of measurements was 4.2 K.

конденсатор на основе сегнетоэлектрика, основана на эффекте изменения вектора поляризации сегнетоэлектрического слоя с помощью разности потенциалов между электродами. Как отмечено в обзоре [12], среди преимуществ FeRAM перед стандартной Flash-памятью можно выделить низкое энергопотребление, быструю запись информации и существенное увеличенное максимальное число циклов перезаписи, превышающее  $10^{14}$ . В то же время FeRAM пока имеет гораздо более низкую плотность записи, довольно ограниченную ёмкость и более высокую стоимость [15]. Тем не менее, она конкурентоспособна среди прочих устройств энергонезависимой памяти при условии, что будут решены проблемы старения и надёжности, а также реализована возможность неразрушающего считывания информации [11, 12]. Важным преимуществом FeRAM устройств считают возможность их дальнейшей миниатюризации путём использования сверхтонких сегнетоэлектрических слоёв [16]. Новым стимулом к развитию FeRAM памяти стало недавнее обнаружение сегнетоэлектричества в наноразмерных плёнках легированного оксида гафния [17]. Нам представляется, что использование сегнетоэлектрического наноразмерного слоя, который естественным путём возникает на поверхности сложного оксида переходных металлов, существенно расширит возможности создания принципиально новых переключающих устройств для микро- и нанoeлектроники.

#### 4. ВЫВОДЫ

Основываясь на экспериментальных данных, которые указывают на крайнюю неоднородность и неметаллический характер проводимости приповерхностной области сложных оксидов переходных металлов, мы предположили наличие в ней спонтанной электрической поляризации, даже в отсутствие внешнего электрического поля. В этом случае двузначный характер вольт-амперных кривых для контактов на основе таких материалов может быть обусловлен нелинейной связью между приложенным электрическим полем и электрическим зарядом в кристаллической структуре. Высказанное в данной работе предположение о возникновении на поверхности сложных перовскитных оксидов сегнетоэлектрического упорядочения, несомненно, требует дальнейшей экспериментальной проверки. Для этого необходимо продемонстрировать наличие такого упорядочения в приповерхностных слоях и провести исследования, направленные на целенаправленное изменение объёмных и поверхностных свойств таких образцов с помощью внешних факторов, возможность которого была продемонстрирована на примере иттрий-бариевого купрата в работах [18, 19]. Исследовать искажения кристаллической структуры можно, в частности, допируя образец редкоземельными элементами и используя их в качестве зонда.

Электронная структура редкоземельных элементов очень чувствительна к искажению кристаллического поля. Используя метод модифицированного кристаллического поля, можно восстановить локальные искажения решётки, воздействующие на зонд, как это было показано в работе [20].

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках финансирования совместных украинско-немецких проектов (договор № М/20-2017) и программы фундаментальных исследований (проект № 0117U002360).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford Univ. Press: 2001).
2. P. W. Anderson and E. I. Blount, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, No. 7: 217 (1965).
3. Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, A. J. Princep, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Michiue, A. Sato, K. Tsuda, S. Yu, M. Arai, Y. Shirako, M. Akaogi, N. Wang, K. Yamaura, and A. T. Boothroyd, *Nature Mater.*, **12**, No. 11: 1024 (2013).
4. R. E. Cohen, *Nature*, **358**, No. 6382: 136 (1992).
5. Z. Viskadourakis, I. Radulov, A. P. Petrović, S. Mukherjee, B. M. Andersen, G. Jelbert, N. S. Headings, S. M. Hayden, K. Kiefer, S. Landsgesell, D. N. Argyriou, and C. Panagopoulos, *Phys. Rev. B*, **85**, No. 21: 214502 (2012).
6. Z. Viskadourakis, S. S. Sunku, S. Mukherjee, B. M. Andersen, T. Ito, T. Sasagawa, and C. Panagopoulos, *Sci. Rep.*, **5**: 15268 (2015).
7. D. Mihailović and I. Poberaj, *Physica C*, **185–189**: 781 (1991).
8. M. Truchly, T. Plecenik, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Dvoranova, P. Kus, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **120**, No. 18: 185302 (2016).
9. В. М. Свистунов, М. А. Белоголовский, А. И. Хачатуров, *Успехи физических наук*, **163**, № 2: 61 (1993).
10. M. Belogolovskii, *Centr. Eur. J. Phys.*, **7**, No. 2: 304 (2009).
11. J. F. Scott, *Science*, **315**, No. 5814: 954 (2007).
12. А. Петров, Л. Алексеева, А. Иванов, В. Лучинин, А. Романов, Т. Чиков, Т. Набатамэ, *Наноиндустрия*, № 1 (63): 94 (2016).
13. T. A. Prikhna, V. S. Melnikov, V. V. Kovylyayev, and V. E. Moshchil, *J. Mater. Sci.*, **30**, No. 14: 3662 (1995).
14. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, and S. Benacka, *Studies of High Temperature Superconductors* (Ed. A. Narlikar) (New York: Nova Sci. Publ.: 1996), vol. **20**, p. 75.
15. K. Kim and Y. Song, *Integr. Ferroelectr.*, **61**, No. 1: 3 (2004).
16. J. Junquera and P. Ghosez, *Nature*, **422**, No. 6931: 506 (2003).
17. H. Mulaosmanovic, J. Ocker, S. Muller, U. Schroeder, J. Muller, P. Polakowski, S. Flachowsky, R. van Bentum, T. Mikolajick, and S. Slesazek, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, No. 4: 3792 (2017).
18. T. A. Prikhna, J. Rabier, A. Prout, X. Chaud, W. Gawalek, A. V. Vlasenko, J.-L. Soubeyroux, R. Tournier, F. Sandiumenge, Ya. M. Savchuk, V. E. Moshchil, P. A. Nagorny, N. V. Sergienko, V. S. Melnikov, S. Kračunovska, D. Litzkendorf, and S. N. Dub, *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, No. 9: S515 (2004).
19. X. Chaud, J. Noudem, T. Prikhna, Y. Savchuk, E. Haanappel, P. Diko, and

- C. P. Zhang, *Physica C: Superconductivity*, **469**, No. 15: 1200 (2009).
20. R. Yu. Babkin, O. V. Gornostaeva, K. V. Lamonova, S. M. Orel, A. M. Prudnikov, Yu. G. Pashkevich, O. G. Viagin, P. O. Maksimchuk, and Yu. V. Malyukin, *J. Lumin.*, **186**: 247 (2017).

## REFERENCES

1. M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford Univ. Press: 2001).
2. P. W. Anderson and E. I. Blount, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, No. 7: 217 (1965).
3. Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, A. J. Princep, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Michiue, A. Sato, K. Tsuda, S. Yu, M. Arai, Y. Shirako, M. Akaogi, N. Wang, K. Yamaura, and A. T. Boothroyd, *Nature Mater.*, **12**, No. 11: 1024 (2013).
4. R. E. Cohen, *Nature*, **358**, No. 6382: 136 (1992).
5. Z. Viskadourakis, I. Radulov, A. P. Petrović, S. Mukherjee, B. M. Andersen, G. Jelbert, N. S. Headings, S. M. Hayden, K. Kiefer, S. Landsgesell, D. N. Argyriou, and C. Panagopoulos, *Phys. Rev. B*, **85**, No. 21: 214502 (2012).
6. Z. Viskadourakis, S. S. Sunku, S. Mukherjee, B. M. Andersen, T. Ito, T. Sasagawa, and C. Panagopoulos, *Sci. Rep.*, **5**: 15268 (2015).
7. D. Mihailović and I. Poberaj, *Physica C*, **185–189**: 781 (1991).
8. M. Truchly, T. Plecenik, E. Zhitlukhina, M. Belogolovskii, M. Dvoranova, P. Kus, and A. Plecenik, *J. Appl. Phys.*, **120**, No. 18: 185302 (2016).
9. V. M. Svistunov, M. A. Belogolovskii, and A. I. Khachaturov, *Phys.-Usp.*, **36**, No. 2: 65 (1993) (in Russian).
10. M. Belogolovskii, *Centr. Eur. J. Phys.*, **7**, No. 2: 304 (2009).
11. J. F. Scott, *Science*, **315**, No. 5814: 954 (2007).
12. A. Petrov, L. Alekseeva, A. Ivanov, V. Luchinin, A. Romanov, T. Chikev, and T. Nabatame, *Nanoidustriya*, No. 1 (63): 94 (2016) (in Russian).
13. T. A. Prikhna, V. S. Melnikov, V. V. Kovylyaev, and V. E. Moshchil, *J. Mater. Sci.*, **30**, No. 14: 3662 (1995).
14. A. Plecenik, M. Grajcar, P. Seidel, and S. Benacka, *Studies of High Temperature Superconductors* (Ed. A. Narlikar) (New York: Nova Sci. Publ.: 1996), vol. **20**, p. 75.
15. K. Kim and Y. Song, *Integr. Ferroelectr.*, **61**, No. 1: 3 (2004).
16. J. Junquera and P. Ghosez, *Nature*, **422**, No. 6931: 506 (2003).
17. H. Mulaosmanovic, J. Ocker, S. Muller, U. Schroeder, J. Muller, P. Polakowski, S. Flachowsky, R. van Bentum, T. Mikolajick, and S. Slesazek, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, No. 4: 3792 (2017).
18. T. A. Prikhna, J. Rabier, A. Prault, X. Chaud, W. Gawalek, A. V. Vlasenko, J.-L. Soubeyroux, R. Tournier, F. Sandiumenge, Ya. M. Savchuk, V. E. Moshchil, P. A. Nagorny, N. V. Sergienko, V. S. Melnikov, S. Kračunovska, D. Litzkendorf, and S. N. Dub, *Supercond. Sci. Technol.*, **17**, No. 9: S515 (2004).
19. X. Chaud, J. Noudem, T. Prikhna, Y. Savchuk, E. Haanappel, P. Diko, and C. P. Zhang, *Physica C: Superconductivity*, **469**, No. 15: 1200 (2009).
20. R. Yu. Babkin, O. V. Gornostaeva, K. V. Lamonova, S. M. Orel, A. M. Prudnikov, Yu. G. Pashkevich, O. G. Viagin, P. O. Maksimchuk, and Yu. V. Malyukin, *J. Lumin.*, **186**: 247 (2017).