

06,05

Влияние термообработки на структуру и свойства нанопорошка BiFeO_3

© С.А. Садыков¹, Д.К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева¹, М.Х. Рабаданов¹, Н.М.-Р. Алиханов¹, В.В. Самсонова³, С.Н. Каллаев^{1,2}, З.М. Омаров², Р.М. Эмиров¹, А.Х.Д. Хашафа¹

¹ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

² Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ssadyk@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 31 августа 2015 г.
В окончательной редакции 24 октября 2015 г.)

Приведены результаты исследования изменений структуры, магнитных, электрических и тепловых свойств наноструктурированного порошка феррита висмута, полученного сжиганием нитрат-органических прекурсоров до и после термообработки при 500, 600, 700 и 800°C. Показаны зависимость магнитных свойств от дисперсности частиц и особенности формирования температурных и частотных зависимостей диэлектрических свойств в широком интервале частот и температур, а также вблизи температуры Нееля.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных заданий № 2560, 16.1103.2014/К, проекта РНФ № 15-19-10049 и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

1. Введение

Феррит висмута (BFO) — классический мультиферроик продолжает оставаться в центре внимания исследователей как модельный объект материалов, которые при комнатных температурах проявляют магнитоэлектрические свойства. Эти материалы перспективны для новой области квантовой электроники — спиновой электроники, основанной на транспорте спин-поляризованных электронов, сенсорной техники, магнитной памяти [1–4]. Особенностью феррита висмута, в значительной мере определяющей практический интерес, является одновременное сосуществование в нем сегнетоэлектрического и антиферромагнитного состояний с экстремально высокими температурами упорядочений (температура Кюри $T_C = 830^\circ\text{C}$ и температура Нееля $T_N = 370^\circ\text{C}$).

При комнатной температуре кристаллическая структура BFO классифицируется как ромбоэдрическая, относящаяся к точечной группе симметрии $R3c$, разрешающей линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект. Сегнетоэлектрическая поляризация ориентирована вдоль направления [111] псевдокубической перовскитной элементарной ячейки. Магнитные моменты катионов железа в BFO связаны ферромагнитным образом в псевдокубических плоскостях (111) и антиферромагнитным образом между смежными плоскостями, реализуя в области температур ниже точки Нееля T_N антиферромагнитное упорядочение G-типа (упорядочение типа „шахматный порядок“). Магнитоэлектрическое взаимодействие приводит к скосу антиферромагнитных подрешеток, что

обуславливает слабое намагничивание. Магнитные моменты ионов железа, лежащие в плоскостях (111), перпендикулярные направлению спонтанной поляризации, сохраняя локальную магнитную ориентацию, поворачиваются по спирали вдоль направления [101]. Сложная пространственно-модулированная спиновая структура циклоидного типа, возникающая вследствие флексомагнитоэлектрического взаимодействия, в объемном BFO (с периодом 62 nm, несоразмерным периоду решетки) подавляет слабый ферромагнетизм, а, следовательно, наличие линейного МЭ-эффекта.

Для инициирования ферромагнетизма в BFO, чаще всего, применяют такие способы, как легирование редкоземельными элементами [5–9], подготовку образцов в виде тонких пленок [10,11], наноструктурированной керамики [12,13], наночастиц и нанопорошков [14–19]. Легирование ионами редкоземельных элементов приводит к структурным трансформациям BFO, вследствие чего происходят изменения магнитоэлектрических характеристик материала. В [5] показано, что одновременное легирование нанокристаллического BFO иттрием и марганцем повышает магнитные и электрические свойства, а также магнитоэлектрический коэффициент по сравнению с чистым BFO. В то же время допирование приводит к росту проводимости уже при комнатных температурах, что снижает эффект спонтанной поляризации и влияет на диэлектрические свойства. Эпитаксиальные тонкие пленки могут, в принципе, проявлять слабый ферромагнетизм, однако эпитаксиальные напряжения в них влияют на кристаллическую структуру, поляризацию и намагниченность [11].

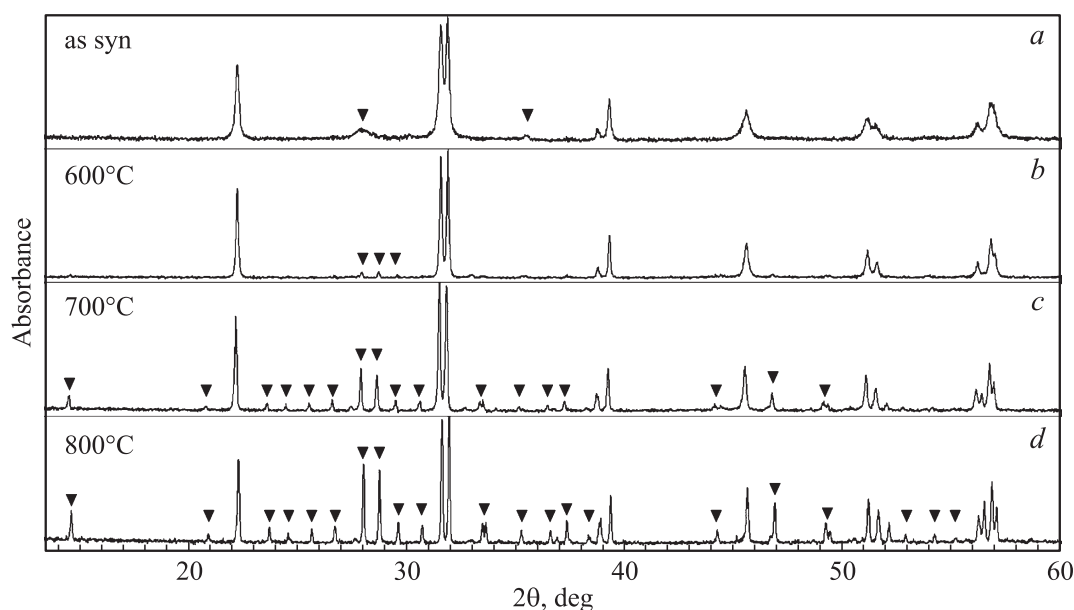


Рис. 1. Результаты дифракционного анализа нанопорошка BFO: *a* — исходный порошок; *b–d* — после термообработки при 600, 700 и 800°C.

Структурные, магнитные и диэлектрические свойства наночастиц BFO сильно зависят от их размера, т.е. от управляемых технологических параметров в процессе синтеза наноструктурированного BFO. Согласно работам [14–19], в наноструктурированном BFO намагничивание увеличивается монотонно с уменьшением размеров частиц. Увеличение ферромагнетизма в малых частицах, обычно, рассматривается с позиций подавления антиферромагнитной спиновой циклоиды. Пределом, с которого антиферромагнетик переходит к слабому ферромагнетику, принято считать размеры частиц от 60–65 nm и ниже [15]. В работе [18] утверждается, что частицы BFO с размером, близким к 62 nm, обладают исключительно повышенными ферромагнитными свойствами и МЭ по сравнению с частицами < 62 nm. Этот важный результат авторы связывают со структурными аномалиями именно при этом размере частиц вследствие дополнительного искажения октаэдра вращения комплекса FeO₆.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, все еще не решена проблема корреляции размера частиц, приближающегося к периоду спиновой циклоиды, с сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами. Очевидно, требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования не только для того, чтобы понять природу размерных эффектов, взаимовлияния намагниченности и электрической поляризации, а так же высокотемпературных фазовых переходов в BFO, но и при создании новых высокоэффективных магнитоэлектрических материалов.

В настоящей работе представлены экспериментальные исследования влияния температурной обработки, при которой происходит рекристаллизация, на магнит-

ные, диэлектрические и тепловые свойства нанопорошка BFO, начатые в [19].

2. Характеристика образцов и методы исследования

Нами был синтезирован нанопорошок BFO методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [19]. В смесь водных растворов нитрата висмута Bi(NO₃)₃ и нитрата железа Fe(NO₃)₃, взятых в равных молярных соотношениях, добавлялись глицин и азотная кислота. Полученные растворы выпаривались до плотности 1.14–1.16 и нагревались до температуры вспышки. В результате вспышки (при 500°C) синтезировался нанопорошок, содержащий нанокристаллы BFO. Нагрев до температуры вспышки осуществлялся со скоростью 10–30°C/min.

Дифракционный анализ и оценка дисперсности нанопорошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2, морфология исследовалась сканирующим электронным микроскопом LEO-1450. Намагниченность измерялась на магнитометре Lake shore model 7407. Измерения теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Измерения емкости (*C*), коэффициента диэлектрических потерь (*D*) и активной проводимости (*G*) выполнялись с помощью измерителя LCR-78110G фирмы „Good Will Instrument Co“.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифракции (XDR) исходного и термообработанного при различных температурах (в течение одного часа) нанопорошка. Дифрактограмма не подвергнутого термообработке порошка демонстрирует хорошее совпаде-

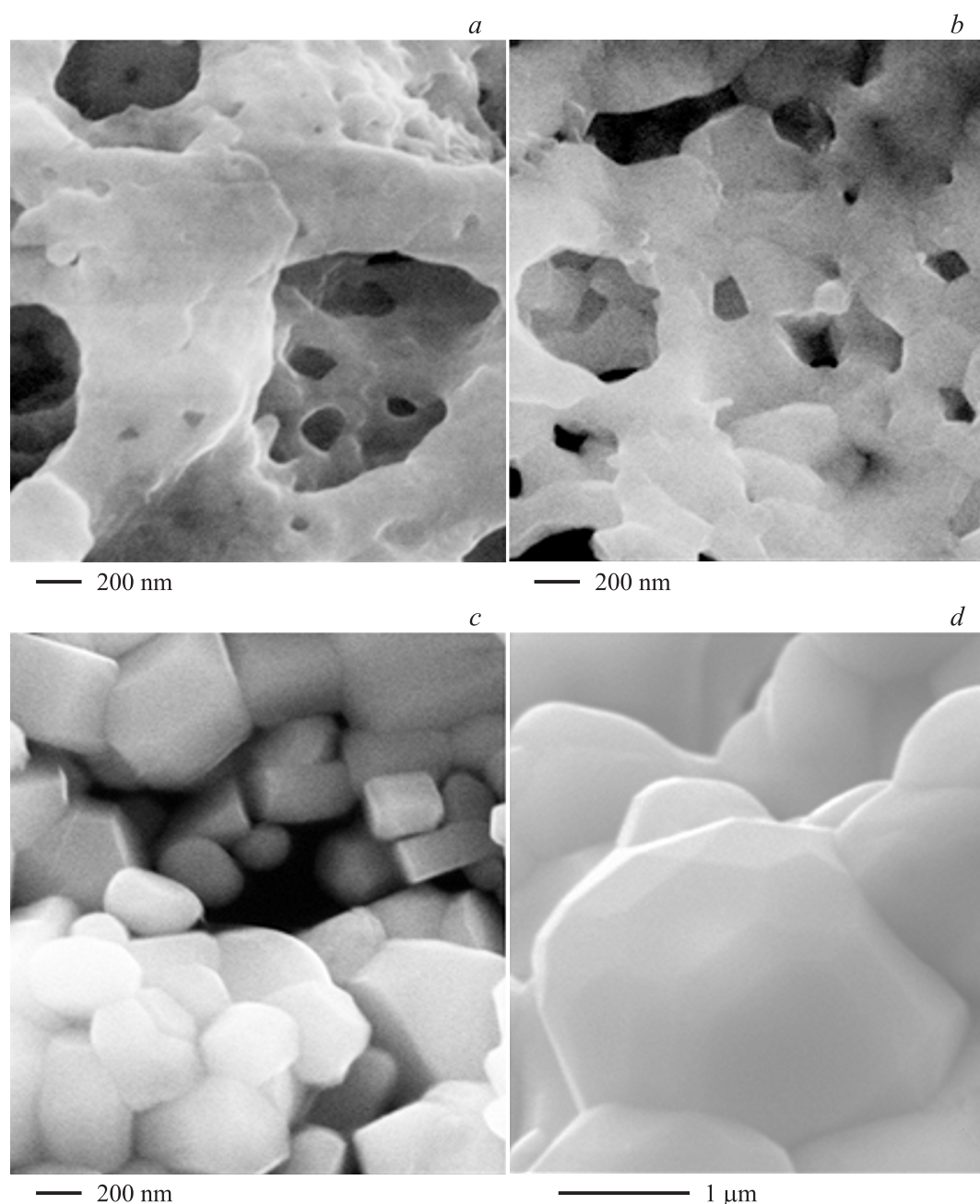


Рис. 2. Морфология нанопорошка BFO : *a* — исходный порошок; *b–d* — после термообработки при 600, 700 и 800°C.

ние пиков со значениями из стандартной базы данных PAN-ICSD для BFO , за исключением небольшого пика вблизи угла 28° , не идентифицируемого базой данных. Это обстоятельство указывает на то, что нанопорошок представляет собой практически однофазную структуру, без заметных кристаллических примесных фаз в пределах разрешения XDR. Анализ дифрактограммы исходного нанопорошка и результаты исследования его морфологии на сканирующем электронном микроскопе (см. рис. 2, *a*), показали, что он представляет собой агломераты наночастиц BFO со средним размером ~ 35 нм, вкрапленных в аморфную фазу.

Исходный нанопорошок поэтапно подвергался термообработке при 500, 600, 700 и 800°C. После каждой термообработки проводились исследования структуры (см. рис. 1, *b–d*) и морфологии (см. рис. 2, *b–d*) порошка. Отметим, что морфологии исходного и термообработанного при 500°C нанопорошка очень близки. Как следует из рис. 1, *b–d*, в области температур 600°C в нанопорошке из аморфной фазы зарождаются и рекристаллизуются кристаллы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Наблюдаемый на дифрактограмме при 28° пик (см. рис. 1, *c–d*) распадается на несколько пиков, а в области $33–36^\circ$ появляются новые пики, интенсивность которых возрастает с повы-

шением температуры термообработки. На морфологии порошка, термообработанного при 600°C, появляются очертания прямых границ (см. рис. 2, *b*). После термообработки при 700°C и выше аморфная фаза переходит в кристаллическую. Существенно возрастает и скорость рекристаллизации.

Согласно дифрактограммам на рис. 1 полная ширина на половине максимума пика для ВФО уменьшается по мере роста температуры термообработки, что так же указывает на увеличение размера частиц. Средние размеры частиц, оцененные по формуле Шеррера, составляют примерно 35, 55, 70, 80 и 90 нм для исходного порошка и после термообработки при температурах 500, 600, 700 и 800°C соответственно. При этом аморфная фаза практически исчезает. В [14] утверждается, что размер кристаллита, найденный из уравнения Шеррера, немного меньше, чем размер частицы, определенный из изображений, полученных на просвечивающем электронном микроскопе. Значения размеров частиц, определенные нами из дифрактограмм, позволяют качественно оценить размерные эффекты в ВФО.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Магнитные свойства. Характерной особенностью проявления магнитных свойств нанокристаллов является изменение намагниченности и коэрцитивной силы с уменьшением их размера. На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса ($M-H$) исходного образца (кривая 1), и образцов, отожженных при температурах 500, 600, 700 и 800°C (кривые 2–5). Измерения проводились в полях до 15 кОе. Начиная

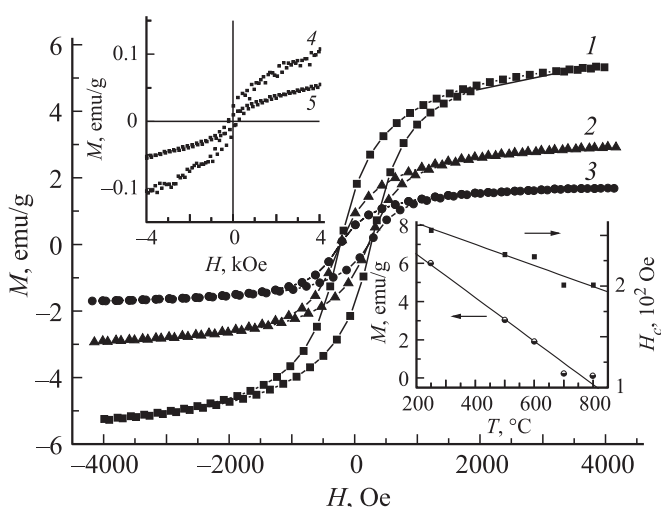


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса ($M-H$) нанопорошка ВФО: 1 — исходный порошок; 2–5 — после термообработки при 500, 600, 700 и 800°C. На нижней вставке зависимости намагниченности M и коэрцитивной силы H_c от температуры термообработки.

с ~ 4 кОе петли гистерезиса выходят на насыщение, поэтому для их лучшего разрешения на рис. 3 предельное значение магнитного поля ограничено указанной величиной. Согласно этим результатам, магнитный отклик в образцах начинается со среднего размера системы частиц порядка 90 нм, и возрастает по мере приближения их размера к 62 нм. Кривые намагниченности образцов, подвергнутых термической обработке при 700 и 800°C, показывают низкую намагниченность с почти нулевым гистерезисом, характерным для слабого ферромагнетика. Напротив, кривая гистерезиса исходного образца типична для ферромагнетика с довольно высокой остаточной намагниченностью, величина которой M при поле 15 кОе составила ~ 6 emu/g. Термообработка нанопорошка при 500, 600, 700, 800°C в течение 1 h снижает намагниченность и она составляет примерно 3, 2, 0.24 и 0.14 emu/g соответственно. Значения намагниченности для исходного и термообработанного при 500°C образцов существенно превосходят данные, полученные другими авторами [3,15,18,20,21]. Так, например, в [15] установлено, что намагниченность в наночастицах ВФО, прокаленных при температуре 400°C, достигает ~ 1.55 emu/g. Намагниченность наночастиц ВФО, синтезированных этим же методом и прокаленных при 425°C, составляет 0.15 emu/g [18]. Петля гистерезиса выходит на насыщение при более высоких магнитных полях — порядка 50 кОе [15] и 70 кОе [18].

К высоким значениям намагниченности нанопорошка может привести содержание примесных фаз, таких как γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и д.р. [20]. Маггемит (γ - Fe_2O_3) является ферромагнетиком, намагниченность которого в магнитном поле 4 кОе при комнатной температуре достигает ~ 7.5 emu/g [21]. Возможно, наши образцы содержат фазу маггемита в рентгеноаморфном состоянии. При температурах выше 400°C, вследствие окисления ионов железа Fe^{2+} , наблюдается [22] структурный фазовый переход γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 , который полностью завершается в области температур 600°C. Гематит (α - Fe_2O_3) является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 675^\circ\text{C}$. Поскольку в образцах, термообработанных при 600°C и выше, практически не содержится маггемит, то намагниченность полученного нами порошка после такой термообработки зависит преимущественно от размера наночастиц феррита висмута. На рис. 3 (вставка) приведена зависимость намагниченности M и коэрцитивной силы H_c образцов ВФО от температуры термообработки. Увеличение размера частиц по мере повышения температуры приводит к уменьшению намагниченности и снижению коэрцитивной силы. Эти результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [17]. Значение коэрцитивной силы H_c , согласно оценкам [17], составляет около 180 Ое (при $M \sim 0.2$ emu/g), а для наших наночастиц — около 200 Ое.

Существуют модельные представления [15,16,18] о наночастицах BFO , как состоящих из антиферромагнитной сердцевинки (ядра) и ферромагнитной поверхности. Предполагается, что по мере уменьшения размера частицы, отношение поверхности к ее объему возрастает. Вследствие этого, ощутимый вклад в общую намагниченность вносят нескомпенсированные спины только в малых антиферромагнитных частицах.

3.2. Тепловые свойства. На рис. 4 представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости C_p нанопорошка BFO в области температур 20–500°C. На верхней вставке приведена теплоемкость холоднопрессованного образца из исходного нанокристаллического порошка, на нижней вставке — температуры Нееля T_N образцов, подвергнутых термообработке при 200, 500, 600, 700°C. Как видно из рис. 4, у всех исследованных образцов наблюдается аномалия при температуре антиферромагнитного фазового перехода в окрестности 370°C. Температура Нееля, определенная по положению пиков C_p , возрастает от 366 до 372°C с повышением температуры термообработки образцов от 200 и 700°C соответственно. Рост T_N обусловлен увеличением размеров частиц в результате их рекристаллизации. Характерная для фазового перехода аномалия теплоемкости в области T_N становится менее выраженной с увеличением размеров кристаллитов. Наблюдаемое смещение T_N в сторону высоких температур, как показано в [14], может быть обусловлено ослаблением ферромагнитных взаимодействий при увеличении размера (объема) частиц, наряду с изменением спонтанной поляризации, величина которой пропорциональна относительному смещению ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} вдоль гексагональной оси [001].

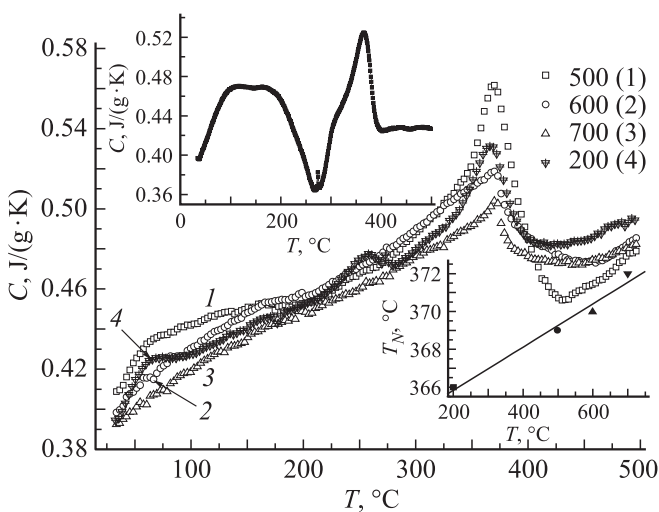


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости нанопорошка BFO после термообработки. На верхней вставке — теплоемкость холоднопрессованного образца из исходного нанопорошка; на нижней вставке — зависимость температуры Нееля T_N от температуры термообработки.

В среднем T_N приходится на 370°C. Такая температура наблюдается для образца, термообработанного при 600°C, для которого, по нашим оценкам на дифрактометре, средний размер частиц составляет ~ 70 nm. Эти результаты так же подтверждают то, что на намагниченность образцов, термообработанных при 600°C и выше, практически не влияет содержание посторонних фаз. Согласно [14], размер наночастиц и температура T_N , зависят не только от термообработки образца, но и от способа синтеза наночастиц. При этом размер частиц, термообработанных при 600°C, может варьироваться от 51 до 72 nm. Температура Дебая для того образца $\theta_D \sim 550$ K хорошо согласуется с данными микрокристаллического образца BFO [8].

У исходного нанокристаллического образца (рис. 4, верхняя вставка) в области 270°C наблюдается ярко выраженный минимум. Характерный минимум, значительно менее выраженный, сохраняется у термообработанного образца при 200°C и полностью исчезает при более высоких температурах термообработки. Мы полагаем, что этот эффект может быть следствием дегидратации абсорбированной нанопорошком влаги.

3.3. Диэлектрические свойства. Исследования комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ и проводимости σ в интервале температур 20–450°C и частот 1 kHz–1 MHz проводились на брикете, приготовленном холодным прессованием и термообработанным при 600°C. Образец имел форму плоского конденсатора толщиной ~ 1 mm и диаметром ~ 5 mm с электродами из серебряной пасты.

Как видно на рис. 5, обе компоненты ϵ^* испытывают сильную частотную дисперсию. При этом интенсивный температурный рост действительной части ϵ' начинается выше 250°C, а мнимой ϵ'' — 300°C. С ростом частоты ϵ' и ϵ'' заметно убывают и достигают почти постоянных величин. При комнатных температурах значение $\epsilon' \sim 100$, которое сопоставимо с данными для базовой системы BFO [3,17,21,23]. О повышенных значениях диэлектрических констант при низких частотах и высоких температурах сообщалось во многих работах [3,13,21,23].

В окрестности температуры Нееля (370°C) на кривых $\epsilon'(T)$ обнаруживается слабо выраженный максимум, являющийся следствием диэлектрического отклика сегнетоэлектрической подсистемы на антиферромагнитный фазовый переход. Протяженность температурной аномалии ϵ' указывает на то, что магнитоэлектрические связи в BFO являются сильными и имеют диффузный характер. Эта аномалия, задолго до температуры Кюри (830°C), провоцирована тем, что переход из спин-упорядоченного антиферромагнитного к спин-неупорядоченному состоянию влияет на сегнетоэластическое доменное состояние и, в конечном итоге, воздействует на упорядочение диэлектрических диполей [24].

Диэлектрический отклик в частотном диапазоне менее 1 MHz при высоких температурах большинством авторов связывается с эффектами Максвелл-Вагнеровской

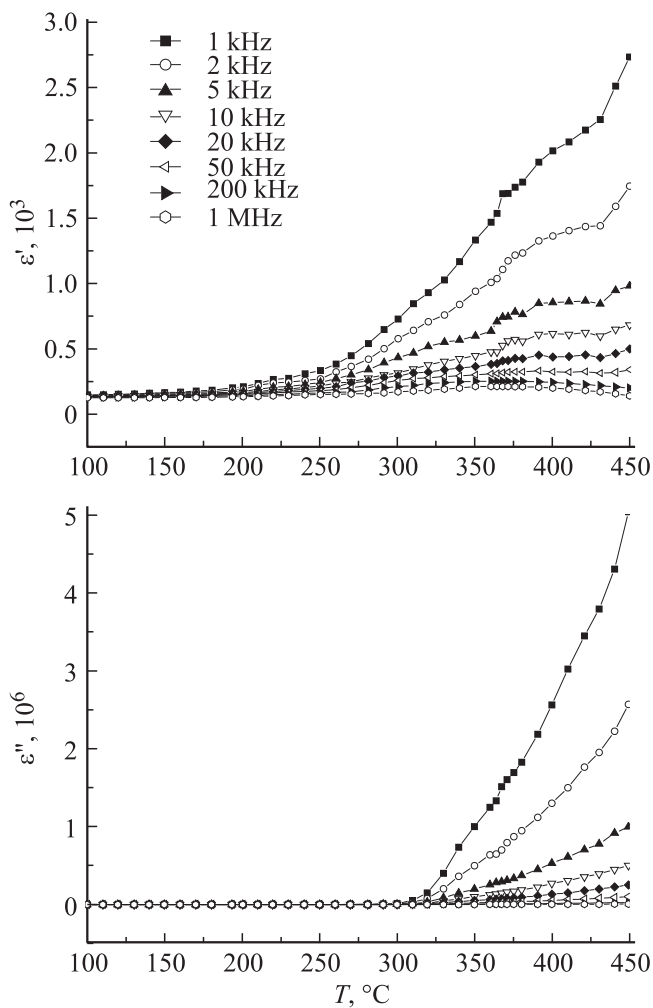


Рис. 5. Температурные зависимости реальной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости нанопорошка WFO после термообработки при 600°C на различных частотах.

релаксации и конечностью проводимости образца. Идентичность температурных зависимостей ϵ'' и σ , представленных на рис. 5, *b*, свидетельствует о корреляции диэлектрических свойств с электрической проводимостью.

На рис. 6 показана частотная зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ нанопорошка при комнатной температуре. В области низких частот (< 100 kHz) проводимость почти не зависит от частоты и может быть идентифицирована, как проводимость на постоянном токе σ_{dc} . С увеличением частоты (> 100 kHz) σ -проводимость возрастает сначала слабо, а затем (выше ~ 200 kHz) — более интенсивно. Коэффициенты зависимости $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$, аппроксимирующей экспериментальные результаты, составляют: $\sigma_{dc} = 2.87 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ и $s = 0.903$. Эти коэффициенты находятся в хорошем согласии с результатом, полученным в [17] для σ -проводимости наночастиц WFO — $2.68 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ и $s = 0.741$. Степенная частотная

зависимость σ , типичная для многих неупорядоченных материалов, как правило, указывает на прыжковый характер проводимости в этих системах [25].

Как видно из рис. 6 (см. вставку), на температурной зависимости проводимости имеются две ярко выраженные области с граничной температурой 300°C . Для наглядности на рис. 7 температурная зависимость $\sigma(T)$ представлена в координатах $\ln \sigma = f(1/T)$ для различных частот. Энергия активации процесса проводимости (E_A) в низкотемпературной области определялась согласно закону Аррениуса $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$. Установлено, что в диапазоне частот от 1 kHz до 1 MHz E_A убывает от 0.32 до 0.16 eV. В высокотемпературной области кривая $\ln \sigma = f(1/T)$ имеет сложный характер, что затрудняет оценку энергии активации. Тем не ме-

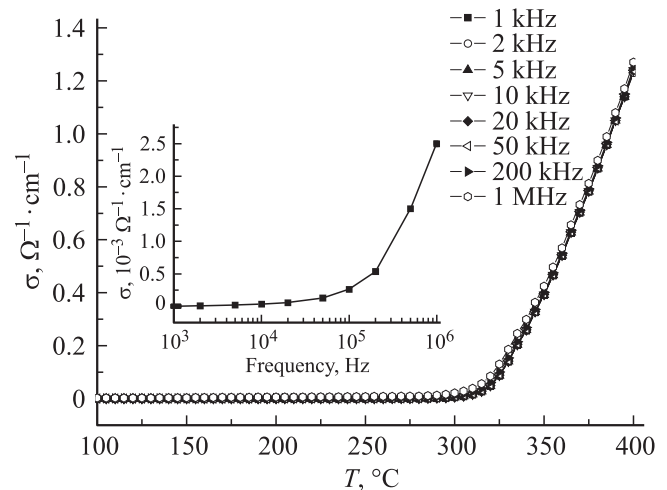


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ нанопорошка WFO после термообработки при 600°C . На вставке: частотная зависимость σ , измеренная при комнатной температуре.

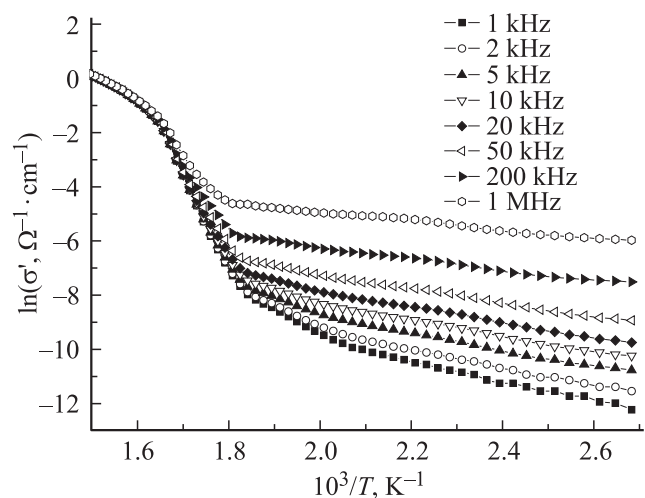


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости $\sigma(\omega)$ нанопорошка WFO после термообработки при 600°C в координатах $\ln \sigma = f(1/T)$.

нее, на линейном участке значение $E_A \sim 2.9 \text{ eV}$ близко к ширине запрещенной зоны монокристалла BFO — 2.7 eV [4,26]. Полученные результаты позволяют заключить, что нанопорошок BFO ниже 300°C проявляет свойства полупроводника с примесной проводимостью, которая с ростом температуры переходит в собственную. Эти два механизма проводимости, возможно, связаны с электрическим транспортом между зернами (границам зерен) и в зернах, как на это указывается в [23]. Ясно, что образцы BFO содержат различное количество примесных фаз, дефектных центров, кислородных вакансий. Последние, как показано во многих работах, вносят основной вклад в электропроводность BFO. Однако нельзя исключить из рассмотрения вероятность появления дополнительных каналов транспорта (или смены механизмов токопереноса) при структурных фазовых переходах в результате процесса окисления ионов железа Fe^{2+} [22], начинающегося с 300°C .

4. Заключение

При получении нанодисперсных порошков методом сжигания нитрат-органических прекурсоров в наноструктурированных материалах, как правило, в той или иной мере, присутствует рентгеноаморфная фаза. Дифрактограмма нетермообработанного порошка демонстрирует хорошее совпадение пиков со значениями из стандартной базы данных PAN — ICSD для BFO, за исключением небольшого пика вблизи угла 28° , который, обычно, наблюдается другими исследователями. Нанопорошок до термообработки представляет собой агрегаты наночастиц BFO со средним размером $\sim 35 \text{ nm}$, вкрапленных в аморфную фазу. После термической обработки эта фаза рекристаллизуется с образованием BFO и фаз, богатых как железом, так и висмутом. В среднем размеры частиц при этом возрастают от 55 до 90 nm . Скорость рекристаллизации аморфной фазы существенно возрастает после термообработки при 700°C и более высоких температурах.

В процессе термообработки снижаются остаточная намагниченность M и коэрцитивная сила H_c нанопорошка. Термообработка нанопорошка при 500°C в течение 1 h снижает M от 6 до 3 emu/g , а при 800°C — до 0.2 emu/g . Предполагается, что на величину M исходного образца влияет содержание рентгеноаморфной фазы, в частности, магнетита, который после термообработки при 600°C переходит в немагнитный гематит.

На температурной зависимости теплоемкости C_p обнаружена аномалия, соответствующая антиферромагнитному фазовому переходу. Показано, что температура Нееля T_N , определенная по положению максимума на зависимости C_p от T для термообработанного образца при 700°C смещается на 6 градусов в сторону высоких температур. Температура Дебая θ_D , найденная из температурной зависимости C_p термообработанного при 600°C образца, составляет $\sim 550 \text{ K}$.

В окрестности температуры Нееля T_N на кривых $\epsilon'(T, \omega)$ имеется максимум, являющийся следствием магнитоэлектрических взаимодействий в нанопорошке BFO. С ростом частоты ϵ' и ϵ'' уменьшаются и достигают почти постоянных величин. При комнатных температурах $\epsilon' \sim 100$. При температурах выше 300°C диэлектрические свойства BFO зависят от проводимости образца. Проводимость при низких температурах описывается степенным законом с частотным показателем 0.903 . Проводимость нанопорошка в области температур до 300°C имеет примесный характер с набором энергий активации в пределах $E_A = 0.16\text{--}0.32 \text{ eV}$, причем энергия активации убывает с ростом частоты. Выше 300°C σ имеет экспоненциальный характер. Энергия активации при этих температурах, в среднем, близка к ширине запрещенной зоны монокристалла BFO — 2.7 eV .

Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 765 (2006).
- [2] R. Ramesh, N.A. Spaldin. *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- [3] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [4] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [5] D.H. Wang, W.C. Goh, M. Ning, C.K. Ong. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212 907 (2006).
- [6] P. Uniyal, K.L. Yadav. *J. Alloys. Comp.* **511**, 149 (2012).
- [7] A. Mukherjee, S. Basu, L.A.W. Green, N.T.K. Thanh, M. Pal. *J. Mater. Sci.* **50**, 1891 (2015).
- [8] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, Г.Г. Гаджиев, Л.А. Резниченко, Р.М. Ферзилаев, С.А. Садыков. *ФТТ* **56**, 7, 1360 (2014).
- [9] K. Chakrabarti, K. Das, B. Sarkar, S. Ghosh, S.K. De, G. Sinha, J. Lahtinen. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042 401 (2012).
- [10] F.Z. Huang, X.M. Lu, W.W. Lin, Y. Kan, J. Zhang, Q. Chen, Z. Wang, L. Li, J. Zhu. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 222 901 (2010).
- [11] Q. Jiang, J.H. Qiu. *J. Appl. Phys.* **99**, 103 901 (2006).
- [12] A.K. Pradhan, Kai Zhang, D. Hunter, J.B. Dadson, G.B. Loutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D.J. Sellmyer, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger. *J. Appl. Phys.* **97**, 093 903 (2005).
- [13] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Sebek, J. Petzelt, J. Prokleska, R. Haumont, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **75**, 024 403 (2007).
- [14] S.M. Selbach, T. Tybell, M.A. Einarsrud, T. Grande. *Chem. Mater.* **19**, 6478 (2007).
- [15] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong. *Nano Lett.* **7**, 3, 766 (2007).
- [16] V.A. Reddy, N.P. Pathak, R. Nath. *J. Alloy. Comp.* **543**, 206 212 (2012).
- [17] S. Layek, H.C. Verma. *Adv. Mater. Lett.* **3**, 6, 533 (2012).
- [18] F. Huang, Z. Wang, X. L., J. Zhang, K. Min, W. Lin, R. Ti, T. Xu, J. He, C. Yue, J. Zhu. *Sci. Rep.* **3**, 2907 (2013).
- [19] Д.К. Палчаев, М.П. Фараджева, С.А. Садыков, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, С.Н. Каллаев, А.Ф.А. Табит, Р.М. Эмиров. *Письма в ЖТФ* **40**, 21, 54 (2014).

- [20] S. Vijayanand, H.S. Potdar, P.A. Joy. Appl. Phys. Lett. **94**, 182 507 (2009).
- [21] J. Lu, A. Gunther, F. Schrettle, F. Mayr, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, V.D. Travkin, A. A. Mukhin, A. Loidl. Eur. Phys. J. B **75**, 451 (2010).
- [22] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 6, 539 (2005).
- [23] E. Palaimiene, J. Macutkevici, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. Appl. Phys. Lett. **106**, 012 906 (2015).
- [24] Z.X. Cheng, A.H. Li, X.L. Wang, S.X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S.J. Zhang, T.R. Shrou. J. Appl. Phys. **103**, 07E507-1 (2008).
- [25] М.А. Ормонт, И.П. Звягин. ФТП **49**, 449 (2015).
- [26] K. Prashanthi, M. Gupta, Y.Y. Tsui, T. Thundat. Appl. Phys. A **110**, 903 (2013)