

11,03

Корреляция магнитных и транспортных свойств с полиморфными переходами в пиростаннате висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, Л.В. Удод¹, М.Н. Ситников², Е.В. Еремин¹, М.С. Молокеев^{1,3},
Л.С. Тарасова⁴, К.И. Янушкевич⁵, А.И. Галяс⁵

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

³ Дальневосточный государственный университет путей сообщения,
Хабаровск, Россия

⁴ Красноярский научный центр СО РАН,
Красноярск, Россия

⁵ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению,
Минск, Белоруссия

E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2015 г.)

Исследована взаимосвязь электрических, магнитных и структурных свойств в твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ для двух составов с $x = 0.05$ и 0.1 . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии найдены температуры структурных фазовых переходов и аномалии электросопротивления в окрестности этих переходов в интервале температур $300 < T < 1000$ К. Обнаружена смена знака термоэдс при полиморфном переходе. Найдена парамагнитная температура Кюри и спин ионов хрома из температурной зависимости восприимчивости при $4 < T < 1000$ К и полевой зависимости магнитного момента в магнитных полях до 6 Т.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-02-01445-а и государственного задания № 114090470016.

1. Введение

Поиск новых катализаторов и газовых сенсоров на основе полупроводниковых неорганических материалов является актуальной задачей [1,2]. На поверхности катализатора помимо адсорбции, обусловленной в основном физическими взаимодействиями (силы Ван-дер-Ваальса), проходит и химическая реакция, хемосорбция, связанная с перекрыванием волновых функций молекул газа и ионов кристаллической решетки поверхности катализатора. При хемосорбции происходит увеличение концентрации электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью, что приводит к повышению степени заполнения поверхности хемосорбированным кислородом, изменению заряда поверхности и, следовательно, реакционной способности полупроводникового оксида при взаимодействии с газами восстановителями (донорами электронов) и газами-окислителями (акцепторами электронов). Это определяет величину сенсорного сигнала при детектировании различных газов. Таким образом, управление электронной структурой полупроводникового сенсорного материала позволяет стимулировать взаимодействие его с определяемым газом и предоставляет дополнительные возможности для увеличения селективности полупроводниковых газовых сенсоров.

Наибольшей чувствительностью к изменению концентрации адсорбируемых молекул и, следовательно, к изменению состава газовой фазы обладают материалы с преимущественно ионным типом связи (например, ZnO , SnO_2). Однако, оксиды, характеризующиеся исключительно высоким сопротивлением (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), в чистом виде не используются в газовых сенсорах резистивного типа из-за сложности измерений электропроводности [3]. Диоксид титана используется в качестве чувствительных элементов датчиков и мультисенсоров для определения концентрации вредных и опасных веществ, таких как CH_4 , CO и NO_2 . Рабочие температуры таких датчиков составляют от 750 до 900°C. Чувствительные элементы датчиков и мультисенсоров на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ [4,5] применяются для контроля концентрации угарного газа, аммиака, сероводорода при температурах нагревателя 100–400°C.

Сегнетоэлектрический порядок обнаруживают соединения с орторомбической решеткой структуры пирохлора; например, в $\text{Gd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ критическая температура сегнетоэлектрического упорядочения составляет 198 К [6]. В пиростаннате висмута отсутствует центр симметрии, и замещение олова хромом может индуцировать локальную поляризацию в результате перераспределения зарядов между ионами висмута и хрома. Хром — магнитоактивный ион, и путем варьирования магнитоупругого взаимодействия можно ме-

нять поляризацию и величину обменного взаимодействия.

Установлено, что в пиростаннате висмута наблюдается существование трех кристаллографических фаз [4,7]: тетрагональной α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 21.328 \text{ \AA}$, $c = 21.545 \text{ \AA}$), существующей до 90°C ; кубической β - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 21.4 \text{ \AA}$), существующей между 90 и 680°C , и кубической гранецентрированной γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($a = 10.73 \text{ \AA}$), существующей выше 680°C . Согласно данным рамановской спектроскопии [8], из температурной зависимости интенсивности фононных мод найден структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ около 127°C . ИК-спектр $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [9] значительно отличается от типичных спектров станнатов с кубической пирохлороподобной структурой. Возможно также одновременное существование двух полиморфных модификаций в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: орторомбической и кубической [10].

Теоретические расчеты электронной структуры методом функционала электронной плотности [7] для станнатов с кубической решеткой выявили щель в спектре электронных возбуждений около 2 eV , т.е. станнаты относятся к полупроводникам и должны обнаруживать полупроводниковый тип проводимости. Полупроводниковый характер объемной проводимости оксидов металлов в значительной степени определяется примесной проводимостью, которую можно целенаправленно менять путем замещения в катионной подрешетке. Таким образом, замещение ионов олова в пиростаннате висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ионами $3d$ -элементов приведет к изменению магнитных и электрических свойств и позволит установить корреляцию структурных фазовых переходов с изменением электронной структуры.

Цель настоящей работы — определить корреляцию магнитных и транспортных свойств в пиростаннате висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурными переходами при катионном замещении ионами хрома.

2. Синтез и аттестация образцов

Синтез $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{x-1}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1$) выполнен методом твердофазной реакции с многократными тщательными и продолжительными промежуточными перетираниями в спирте. В качестве исходных веществ использовались оксиды Bi_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 марки осч. Прессованная в таблетки исходная смесь оксидов помещалась в печь и выдерживалась при температурах от 700 до 950°C , время выдержки менялось от 8 до 24 h . Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов показал, что соединение не содержит примесей и находится в двух полиморфных модификациях (тетрагональной и орторомбической), сосуществующих одновременно, причем тетрагональная фаза по процентному соотношению превосходит орторомбическую, так же как и в соединении $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [10]. Рентгенограмма для состава с $x = 0.1$ приведена на рис. 1. Рентгеноструктурный анализ $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ проводился как до проведения

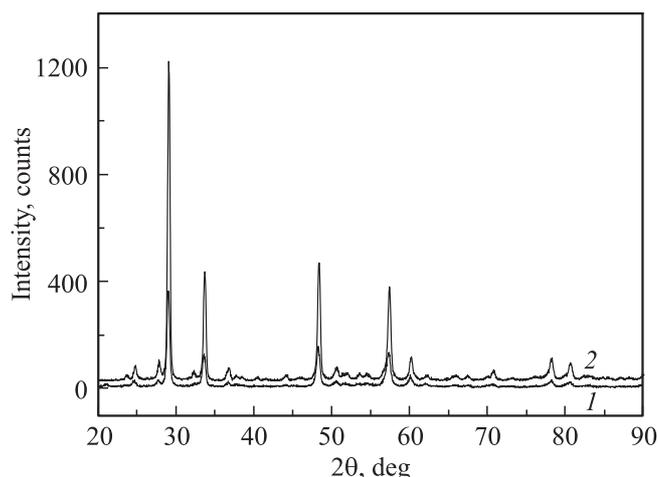


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$: 1 — до высокотемпературных измерений, 2 — после высокотемпературных измерений.

измерений с нагревом образца до $T = 1000 \text{ K}$, так и после. Изменений в положении рефлексов не наблюдалось.

Структурные переходы, протекающие в соединениях, сопровождаются выделением или поглощением тепла, как можно определить из калориметрических измерений, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Комплексный термический анализ образцов $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ проводился на установке STA 449 C Jupiter (фирмы NETZSCH), совмещенной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Данная методика сочетает одновременное фиксирование изменения массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC). Исследования выполнялись в платино-родиевых тиглях с крышками, имеющими отверстия, в температурном интервале 310 – 1073 K в режиме нагревания и 1073 – 523 K в режиме охлаждения в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 ml/min . Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 K/min . Кривые DSC для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (рис. 2, а) и $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ (рис. 2, б) имеют несколько эндотермических пиков при нагревании образцов.

Проведенный масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся при нагревании $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$, показал, что при сканировании по массовым числам кислородсодержащих ионов ($16, 17, 18, 32$) изменения интенсивности сигналов не обнаруживается.

На кривой DSC нагревания $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (кривая 1 на рис. 2, а) наблюдаются три эндотермических эффекта при температурах 370 , 548 , 872 K . При последующем охлаждении $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (кривая 2 на рис. 2, а) на кривой DSC присутствует только один пик при температуре

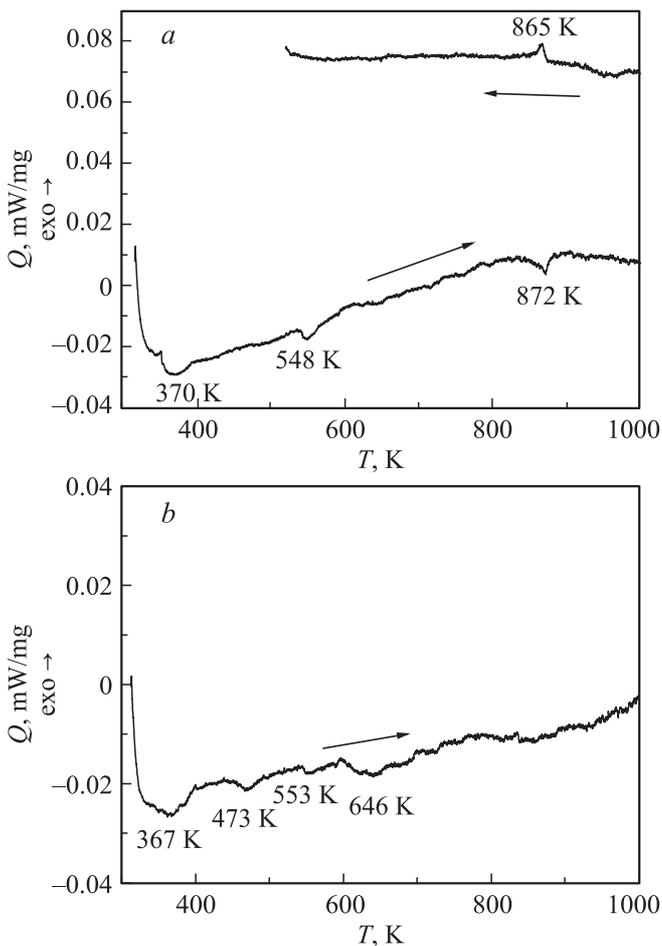


Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии. *a* — кривые DSC для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, *b* — кривая DSC для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$.

865.4 К. Наличие пиков на кривой DSC свидетельствует о прохождении фазовых переходов. Известно, что станнат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [4,11] претерпевает ряд полиморфных переходов: α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ — термодинамически стабильная фаза при комнатной температуре; в диапазоне 130–630°С существует β - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$; а выше 630°С преобладает кубическая гранецентрированная фаза γ - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Наш образец, согласно данным рентгеноструктурного анализа, при комнатной температуре уже находится в двух кристаллографических полиморфных модификациях, кубической и орторомбической, поэтому фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ около 370 К растянут по температуре. Следующий эффект, протекающий с поглощением теплоты при 548 К, говорит еще об одном фазовом переходе, при котором орторомбическая фаза полностью переходит в кубическую. В окрестности этой температуры обнаружены аномалии в температурных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости и электросопротивления $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [10]. Третий четко выраженный эндотермический пик при $T = 872$ К является обратимым, на кривой DSC охлаждения (кри-

вая 2 на рис. 2, *a*) имеется соответствующий экзотермический пик при $T = 865$ К. Теплота, выделяемая при этом, $Q = 0.48$ Дж/г близка по значению к теплоте, поглощаемой при нагревании, $Q = -0.54$ Дж/г. Близость значений температур и теплот превращения третьего эффекта позволяет интерпретировать его как обратимый фазовый переход, при котором существует кубическая фаза $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Результаты исследования DSC нагревания образца $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ представлены на рис. 2, *b*, где имеются несколько эндотермических максимумов при температурах 367, 473, 553, 646 К, коррелирующих с аномалиями температурной зависимости удельного электросопротивления. Соответствие температур пиков $T = 367$, 553 К для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ и $T = 370$, 548 К для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ говорит об их одинаковой природе: фазовом структурном переходе из α -фазы в β -фазу и из орторомбической фазы в кубическую. Наличие еще двух эндотермических пиков, возможно связано с образованием локальных деформаций орторомбической и кубической структур, которые не коррелированы между собой и не обнаруживаются при рентгеноструктурном анализе, но в транспортных свойствах они могут проявиться. Обратный ход кривой DSC (охлаждение) имеет плохо выраженные экзоэффекты при температурах 924 и 977 К.

3. Электрические и магнитные свойства

Исследования электрических свойств $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1$) выполнены четырех зондовым методом на установке multimeter 344 10A Agilent Technologies в температурной области 300–900 К. На рис. 3 приведены температурные зависимости электросопротивления для двух составов. Для $x = 0.05$ найдены осцилляции сопротивления в окрестности структурных переходов. Наибольший максимум в температурной зависимости электросопротивления наблюдается при структурном переходе из α - в β -фазу, причем он сохраняется и для состава с $x = 0.1$. Переходы, наблюдаемые на кривых DSC (рис. 2, *b*) при $T = 473$ и 553 К совпадают с температурами минимумов на кривой температурной зависимости электросопротивления. Симметрия кристаллической структуры определяет электронную структуру полупроводника, ширину запрещенной зоны и положение примесных уровней в ней. При наличии нескольких фаз электронная плотность состояний имеет максимумы и минимумы. Изменение кристаллической структуры индуцирует сдвиг края подвижности в несколько раз, меняются плотность состояний носителей заряда, подвижность и величина электросопротивления. В твердом растворе $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ замещение хромом вызывает смещение границ фазового перехода из орторомбического состояния в кубическое в область низких температур

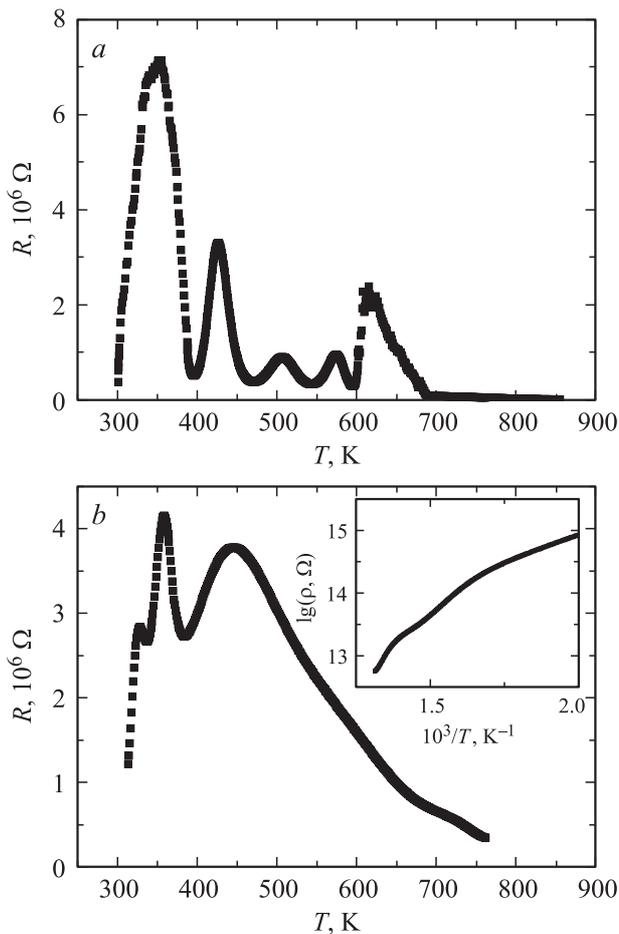


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления: *a* — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$, *b* — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$. На вставке — температурная зависимость удельного электросопротивления $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$.

до $T = 445$ К. В области высоких температур можно выделить два участка вблизи температур $T = 570$ и 670 – 720 К, на которых происходит изменение энергии активации. Величина энергии активации, рассчитанная из линейной зависимости $\lg \rho(10^3/T)$ от обратной температуры для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$, составляет $\Delta E_1 = 0.6$ эВ в интервале температур 450 – 570 К, $\Delta E_2 = 0.8$ эВ в интервале температур 570 – 650 К, что превышает энергию активации $\Delta E = 0.23$ эВ для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [10].

Для станната висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ с кубической структурой рассчитана электронная плотность состояний с величиной энергетической щели 2 эВ. Электроны Bi 6*s*-оболочки и O 2*p*-оболочки находятся по большей части в верхней валентной зоне, в то время как электроны Sn 5*s*-оболочки, O 2*p*-оболочки и Bi 6*p*-оболочки занимают дно зоны проводимости. Различные вклады электронов Sn 5*s*- и Bi 6*s*-состояний валентной зоны и зоны проводимости проявляются как в атомной энергии связи, так и в силе взаимодействия катионов металла с анионами кислорода [12]. Ионы хрома преимущественно занимают октаэдрические позиции [13–15], поэтому можно пред-

положить, что в нашем образце Cr^{3+} замещает ионы олова. Наличие ионов хрома в трехвалентном состоянии наблюдалось в кристаллах LiNdO_3 [16]. При вхождении в ниобиевый октаэдр ион Cr^{3+} вызывает деформацию этого октаэдра, которая может происходить двумя путями [17]: как с изменением положения кислородных ионов возле неподвижного Cr^{3+} , так и в результате смещения Cr^{3+} из положения Nb^{5+} к центру октаэдра. В работе [16] экспериментальными и теоретическими данными подтверждена деформация ниобиевого октаэдра при вхождении в него трехвалентного иона хрома.

Устойчивое трехвалентное состояние ионов хрома вызывает изменение валентности висмута по схеме $\text{Bi}^{3+} + 2\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{5+} + 2\text{Cr}^{3+}$. Этому способствует конфигурация пироклор решетки, так как один ион висмута имеет два ближайших иона олова. В результате вблизи дна зоны проводимости возможно образование примесной подзоны из ионов хрома.

Положение примесной подзоны относительно валентной зоны и тип носителей тока определим из измерений термоэдс, выполненных стандартным четырехзондовым компенсационным методом на постоянном токе в интервале температур 80 – 1000 К. На рис. 4 представлена зависимость коэффициента термоэдс α от температуры в интервале 400 – 1000 К для образца $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$. При температуре перехода из орторомбической фазы в кубическую $T_{\text{OC}} = 450$ К наблюдается минимум $\alpha(T)$ и смена знака термоэдс с отрицательного на положительный в температурной области 550 – 680 К, где энергия активации возрастает и тип носителей тока меняется на электронный.

Магнитные свойства $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ исследованы на установке PPMS-9 в диапазоне температур до 300 К и магнитных полей $-6 < H < 6$ Т. Магнитные свойства $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ исследованы также и на высокотемпературной установке методом Фарадея в интервале температур до 1400 К и магнитных полей до 0.86 Т. Из температурной зависимости обратной магнитной

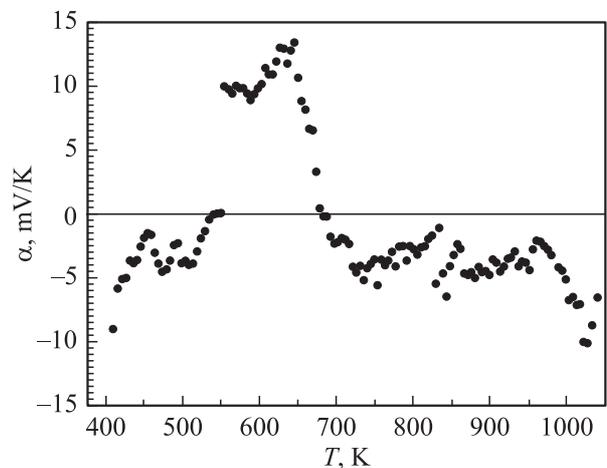


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс α для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$.

восприимчивости (вставка на рис. 5, *a*), описываемой законом Кюри–Вейсса в интервале $0 < T < 40$ К, определена парамагнитная температура Кюри $\theta \approx 2$ К. Полевая зависимость магнитного момента в интервале полей $-6 < H < 6$ Т при $T = 4.2$ К (рис. 6) имеет нелинейный характер. При описании ее выражением $M(H) = N_A \mu_B S B_S(g S \mu_B H / k_B T)$, где $B_S(x)$ — функция Бриллюэна, наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при значении спина иона хрома $S = 3/2$. Здесь μ_B — магнетон Бора, N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, символом g обозначен g -фактор (значение которого $g = 2$). Магнитные измерения подтверждают, что ионы хрома трехвалентны. Различие теоретических и экспериментальных результатов обусловлено наличием одноосной анизотропии, индуцированной искажением октаэдра при смещении ионов кислорода между ионами олова и хрома. С ростом концентрации ионов замещения величина магнитного момента в магнитном поле растет (рис. 5, *b*). Величина обратной восприимчивости в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$ меняет наклон (вставка на рис. 5, *b*) при переходе из α - в β -

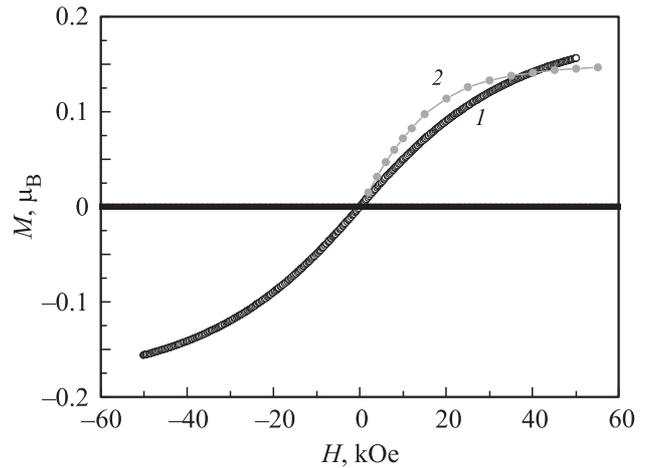


Рис. 6. Полевая зависимость намагниченности $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$ при $T = 4.2$ К. 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимация зависимостью $M/N_A \mu_B = S B_S(g S \mu_B H / k_B T)$, где $B_S(x)$ — функция Бриллюэна.

фазу при $T = 370$ К. Парамагнитная температура Кюри возрастает в 3 раза; так, для тетрагональной фазы $\Theta_T = 50$ К в интервале $150 < T < 300$ К, а для кубической $\Theta_C = 150$ К при $T > 400$ К. В тетрагональной фазе изменение постоянной решетки $(a - c)/a = 0.01$, поэтому можно пренебречь разницей обменных взаимодействий в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси, и вдоль тетрагональной оси и оценить изменение обменных параметров $J_T/J_C = \Theta_T/\Theta_C = 1/3$. В кубической фазе ферромагнитный обмен увеличивается в 3 раза, а сопротивление резко уменьшается. Возможно, возникает дополнительный механизм обменного взаимодействия через носители тока, например кинетический обмен.

4. Заключение

В твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0.05, 0.1$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружены два новых структурных перехода по сравнению со станнатом висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Полиморфные переходы и переход из орторомбической в кубическую фазу сопровождаются максимумами в температурном поведении электросопротивления, вызванными перестройкой электронной структуры. Согласно термоэлектрическим измерениям, носителями тока являются электроны, за исключением области температур перехода из орторомбической в кубическую фазу. Из полевых зависимостей магнитного момента найдено, что ионы хрома находятся в трехвалентном состоянии со спином $S = 3/2$. Ферромагнитное обменное взаимодействие между спинами ионов хрома возрастает в 3 раза при переходе из тетрагональной в кубическую фазу. Усиление обмена коррелирует с увеличением проводимости в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$.

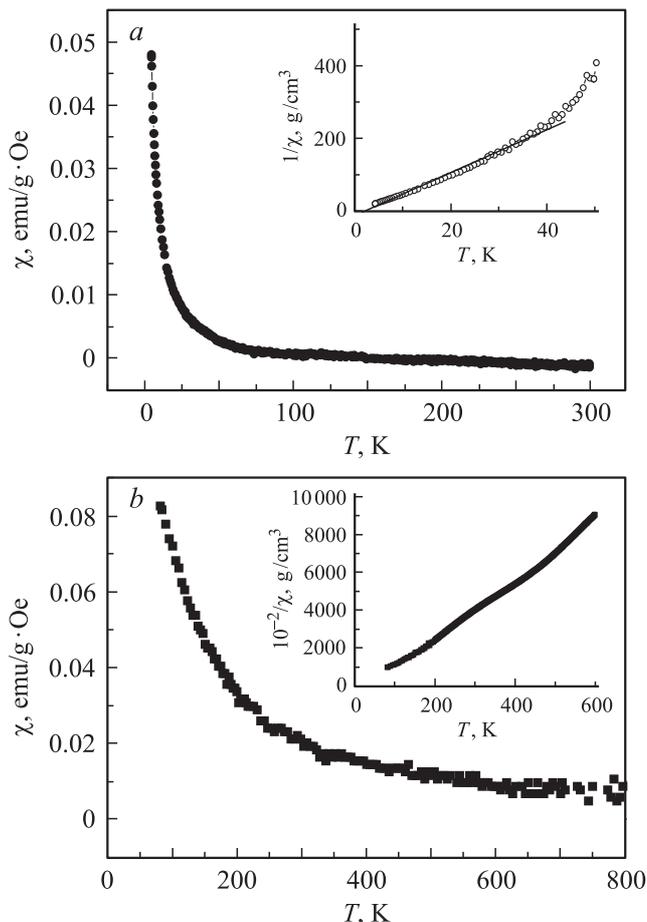


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости. *a* — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$, *b* — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_7$. На вставках — температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для тех же составов.

Список литературы

- [1] W. Göpel. *Sens. Actuators, A* **56**, 83 (1996).
- [2] P.T. Moseley. *Sens. Actuators, B* **6**, 149 (1992).
- [3] А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. *Неорган. материалы* **36**, 369 (2000).
- [4] R.D. Shannon, J.D. Beirlein, L.J. Gillson, G.A. Jones, A.W. Sleight. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 117 (1980).
- [5] Е.В. Жариков, П.В. Ковтуненко. *Перспектив. материалы* **5**, 5 (2002).
- [6] M. Fischer, T. Malcherek, U. Bismayer. *Phys. Rev. B* **78**, 014 108 (2008).
- [7] A. Walsh, G.W. Watson. *Chem. Mater.* **19**, 5158 (2007).
- [8] R.X. Silva, C.W.A. Paschoal, R.M. Almeida, M. Carvalho Castro, jr., A.P. Ayala, J.T. Auletta, M.W. Lufaso. *Vibrational Spectroscopy* **64**, 172 (2013).
- [9] F. Brisse, O. Knop. *Can. J. Chem.* **46**, 859 (1968).
- [10] Л.В. Удод, С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, М.С. Молокеев. *ФТТ* **56**, 1267 (2014).
- [11] I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. *J. Mater. Chem.* **13**, 2098 (2003).
- [12] A. Walsh, G.W. Watson, D.J. Payne, G. Atkinson, R.G. Egdell. *J. Mater. Chem.* **16**, 3452 (2006).
- [13] I. Jenlrzejewska, J. Mroziski, P. Zajdel, T. Mydlarz, T. Goryczka, A. Hanc, E. Maciazek. *Archiv. Metallurgy Mater.* **54**, 723 (2009).
- [14] A. Weiss, H. Witte. *Kristallstrukture und chemische Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [15] A.A. Pandit, S.S. More, R.G. Dorik, K.M. Jadhav. *Bull. Mater. Sci.* **26**, 517 (2003).
- [16] Е.Н. Тумаев, К.С. Авадов. *ФТТ* **53**, 518 (2011).
- [17] Z.-Y. Yang, C. Rudowicz. *J. Qin. Physica B* **318**, 188 (2002).