

05,06

## Структура и диэлектрические свойства наноструктурированной керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

© С.А. Садыков<sup>1</sup>, Н.М.-Р. Алиханов<sup>1,2,¶</sup>, С.Н. Каллаев<sup>2</sup>, М.Х. Рабаданов<sup>1</sup>, Д.К. Палчаев<sup>1</sup>,  
Ж.Х. Мурлиева<sup>1</sup>, Р.М. Эмиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова, ДНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

¶ E-mail: alihanov.nariman@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 июня 2019 г.

В окончательной редакции 24 июня 2019 г.

Принята к публикации 15 июля 2019 г.

Исследованы структура и диэлектрические свойства поликристаллических мультиферроиков системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.2$ ). X-ray дифракцией установлено, что в составе с  $x = 0.1$  наноструктурированного образца сосуществуют две фазы: ромбоэдрическая  $R3c$  и орторомбическая  $Pbam$ . На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  обнаружены четыре аномалии, характерные для фазовых превращений, в области температур  $\sim 180^\circ\text{C}$ ,  $\sim 250^\circ\text{C}$ ,  $\sim 300^\circ\text{C}$  и  $T_N \sim 350^\circ\text{C}$ . Показано, что с увеличением концентрации самария диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  возрастает, а  $\text{tg } \delta$  уменьшается.

**Ключевые слова:**  $\text{BiFeO}_3$ , диэлектрические свойства, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48413.530

### 1. Введение

Мультиферроики продолжают оставаться в сфере интересов исследователей в связи с широкими перспективами создания на их основе различных технологических устройств, таких как элементы памяти, преобразователи солнечной энергии, элементы микроэлектроники и спинтроники [1,2]. Наибольший интерес привлекает феррит висмута,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), один из немногих мультиферроиков, в котором сегнетоэлектричество и антиферромагнетизм сосуществуют в одной фазе с экстремально высокими температурами упорядочений (температура Кюри  $T_C \sim 830^\circ\text{C}$  и температура Нееля  $T_N \sim 370^\circ\text{C}$  [3]). Уникальные природные особенности BFO позволяют создавать на его основе магнитоэлектрические устройства, работающие при комнатной температуре. Однако функциональные возможности BFO ограничиваются присутствием примесных фаз и различного рода дефектов структуры, порождающих диэлектрические потери и токи утечки.

Изучению влияния замещения редкоземельными элементами (Re) A-узла BFO на диэлектрические свойства, посвящено достаточно много работ. Однако нет ясного понимания того, какие физические механизмы ответственны за формирование диэлектрических параметров при замещении. Принято считать, что на электрические свойства BFO, также как и на магнитные, влияет угол связи Fe–O–Fe, поскольку он контролирует как магнитный обмен, так и орбитальное перекрытие между Fe и O [4,5]. Замещение A-узла ионами с меньшим ионным радиусом приводит к изменению угла связи Fe–O–Fe. Так как ионный радиус большинства редкоземельных трехвалентных ионов меньше, чем у  $\text{Bi}^{3+}$ , то такое замещение

приведет к искажению кристаллической структуры, а как следствие к значительному изменению физических свойств BFO. Замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{Sm}^{3+}$  (ионный радиус  $\text{Sm}^{3+} = 1.08 \text{ \AA}$ ,  $\text{Bi}^{3+} = 1.17 \text{ \AA}$  при координационном числе 8) приводит к искажению октаэдра  $\text{FeO}_6$ , изменению угла Fe–O–Fe и длин связей  $\text{Bi/Sm-O}$ , что также приводит к увеличению поляризуемости с последующим увеличением диэлектрической проницаемости и снижением диэлектрических потерь. Подобный характер поведения диэлектрических свойств обнаруживается у образцов, допированных Sm [6], Yb [7], Y [8], Gd [9], тогда как у образцов, допированных La [10,11] и Pr [12] наблюдается обратная тенденция, т.е. увеличение концентрации допантов приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости. Более того, в [13] показано, что  $\epsilon'$  образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  растет с увеличением концентрации Sm до  $x = 0.05$ , и, наоборот, убывает при концентрациях  $x = 0.05-0.15$ . При этом диэлектрические потери уменьшились у всех образцов. Таким образом, явной корреляции между диэлектрическими параметрами BReFO и ионным радиусом допанта Re не обнаруживается. На это указывают также результаты диэлектрических измерений  $\text{Bi}_{0.96}\text{Re}_{0.04}\text{FeO}_3$  (Re = La, Yb, Sm, Dy) [14], выполненных при комнатной температуре.

Несмотря на интенсивные исследования последних лет, проблема влияния допирования на диэлектрические свойства в BFO не решена. Большинство авторов диэлектрические свойства BFO изучены в частотном диапазоне до 1 МГц и связываются, как правило, с максвелл-вагнеровской релаксацией и конечной проводимостью образца. В данной работе мы сообщаем о влиянии замещения Sm на структуру и диэлектрические

Структурные параметры получены из уточнения Ритвельда рентгенограмм керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  с  $x = 0, 0.5, 0.15$  и  $0.20$

Sm concentration ( $x$ )	Lattice Parameters (Å)					Crystal structure (%)	
	Rhombohedral phase ( $R3c$ )		Orthorhombic phase ( $Pbam$ )			$R3c$	$Pbam$
	$a$ , Å	$c$ , Å	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å		
0	5.578	13.864	—	—	—	100	—
0.05	5.574	13.807	—	—	—	100	—
0.1	5.565	13.724	5.582	11.214	7.817	47.4	52.6
0.15	—	—	5.557	11.206	7.826	—	100
0.2	—	—	5.546	11.209	7.815	—	100

свойства нанокристаллической керамики BFO в широкой области температур и частот.

## 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись керамические образцы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  (BSFO) ( $x = 0-0.2$ ), спрессованные из нанопорошков, синтезированных методом сжигания нитрат органических прекурсоров. Исходные реактивы  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  (чистота > 98%), взятые в стехиометрическом молярном отношении, растворялись в дистиллированной воде. К смеси добавлялся глицин в соответствующей пропорции. Раствор перемешивался с одновременным выпариванием, в результате вспышки синтезировался нанопорошок. Дифракционный анализ и оценка дисперсности нанопорошка проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series 2 с использованием излучения  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056$  Å). Уточнение структуры проводилось методом Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF. Спектры комбинационного рассеяния при комнатной температуре были получены с использованием спектрометра Ntegra Spectra в диапазоне волн  $100-800$   $\text{cm}^{-1}$  с длиной волны возбуждения 532 nm. Изображения SEM образцов получены на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450. Частотные зависимости диэлектрических свойств в диапазоне 1 kHz–10 MHz проводились с использованием измерителя LCR-78110G фирмы „Good Will Instrument Co“ в интервале температур 25–400°C. Образцы для исследования изготавливались в форме плоского конденсатора с толщиной ~ 1 mm и диаметром ~ 6 mm с контактами из серебряносодержащей пасты.

## 3. Результаты и обсуждения

### 3.1. Исследования структуры

Фазовый анализ показал, что исходный нанопорошок BFO содержит порядка 1% примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . У легированных самарием составов BSFO

в диапазоне концентраций  $0.05 \leq x \leq 0.2$  наблюдается смещение дифракционных пиков в сторону более высоких значений, что указывает на искажения решетки (рис. 1) из-за меньшего ионного радиуса самария. Составы BSFO ( $x = 0; 0.05$ ) кристаллизуются в ромбоэдрической структуре с пространственной группой симметрии  $R3c$ . При концентрации самария 10% кристаллическая структура BSFO описывается двухфазной моделью: наряду с ромбоэдрической фазой  $R3c$  формируется антиполярная орторомбическая  $Pbam$  фаза в соотношении ~ 1 : 1 (см. таблица). Для составов с концентрациями  $x = 0.15$  и  $0.2$  кристаллическая структура BSFO успешно описывается однофазной моделью орторомбической структуры, предполагающей антиполярный характер смещения ионов в  $A$ - и  $B$ -позициях перовскита [5,15]. Следует отметить, что в ряде работ [5,12,16,17] сообщается, что 10% замещение  $\text{Bi}^{3+}$  на  $\text{Sm}^{3+}$  не приводит структурно фазовым переходам, которые возможны при более высоких концентрациях. Однако, уточнение рентгенограммы этого состава методом Ритвельда указывает на присутствие новой фазы  $Pbam$ . Стоит отметить, что изменения параметров элементарной ячейки в орторомбической фазе более существенны по сравнению с ромбоэдрической фазой.

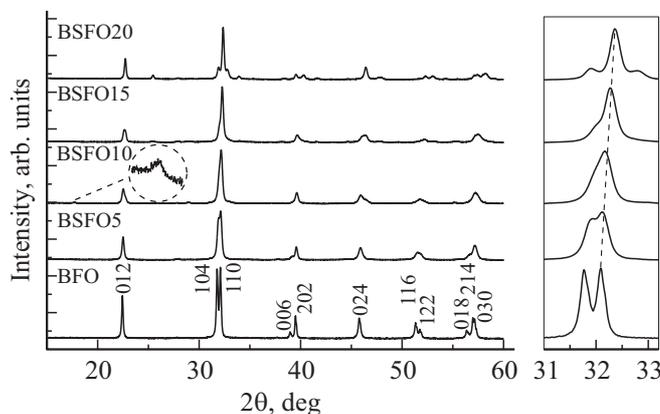
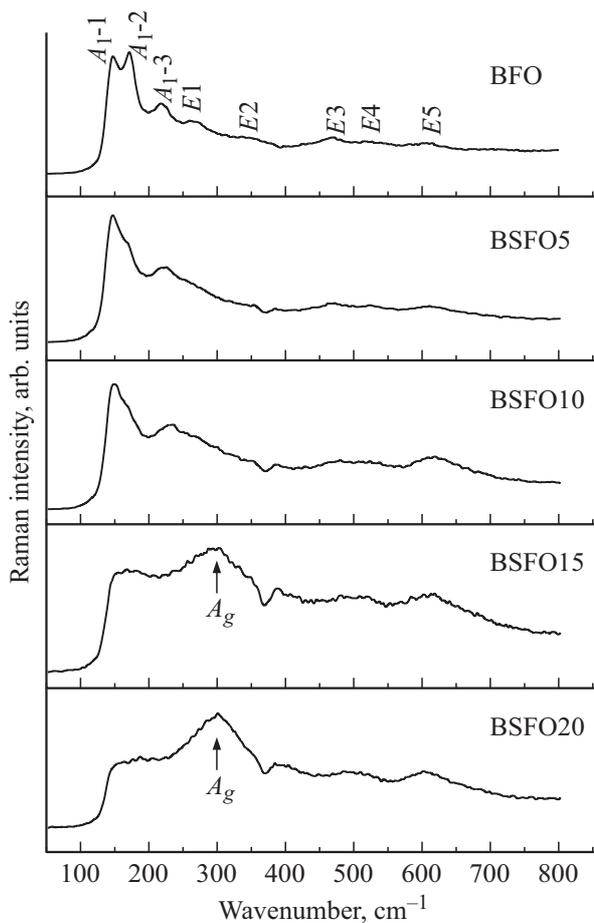


Рис. 1. Результаты дифракционного анализа образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ).



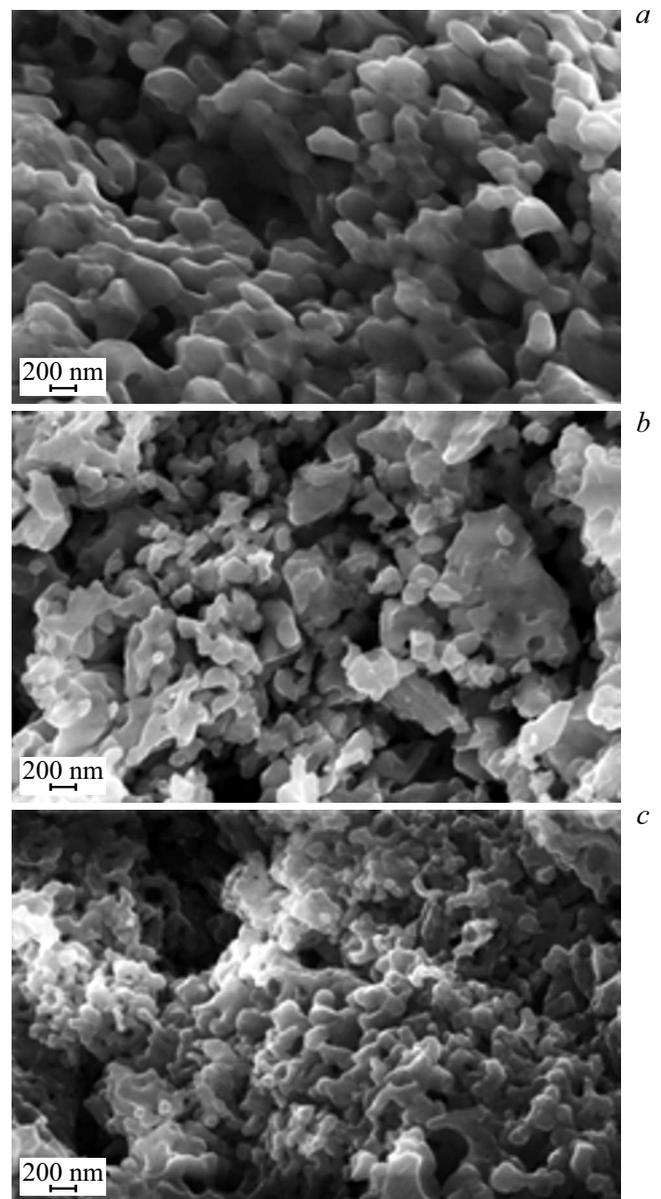
**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) при комнатной температуре.

Заметим также, что увеличение концентрации самария приводит к появлению новых пиков. Так, при 10% замещении появляется новый пик при  $\sim 17.5^\circ$ , а также наблюдается асимметрия пика (012) при  $\sim 22^\circ$ , слияние пиков при  $\sim 31.76^\circ$  (104) и  $32.09^\circ$  (110). При 15% начинает проявляться пик (111) при  $\sim 25^\circ$ , характерный для орторомбической структуры  $\text{SmFeO}_3$  [15,18]. Средний размер кристаллитов, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 56; 40; 35; 32; 30 nm для  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15$  и 0.2, соответственно. С ростом доли самария наблюдается уменьшение размера кристаллитов.

Спектры комбинационного рассеяния для BSFO, снятые при комнатной температуре, представлены на рис. 2. Для ромбоэдрического BFO с  $R3c$ -пространственной группой характерно тринадцать ( $4A_1+9E$ ) активных мод [16]. Для состава  $x = 0$  наблюдалось восемь рамановских мод: 146 ( $A_1-1$ ), 171.67 ( $A_1-2$ ), 219.64 ( $A_1-3$ ), 258.16 ( $E_1$ ), 334 ( $E_2$ ), 466 ( $E_3$ ), 524.1 ( $E_4$ ), 608 ( $E_5$ )  $\text{cm}^{-1}$ . При 10 процентном замещении Sm наиболее интенсивная мода ( $A_1-1$ ) сдвигается до 149  $\text{cm}^{-1}$ . Начиная с 10% замещения Sm спектры комбинационного рассеяния претерпевают существенные изменения, связанные с искажениями структуры. Данная мода (149  $\text{cm}^{-1}$ ) полностью

исчезает при концентрациях Sm  $x \geq 0.15$ . Уширение рамановских мод с увеличением концентрации Sm соответствует уменьшению среднего размера кристаллитов, что согласуется с данными XRD. Для  $x = 0.15-0.2$  наблюдается широкий пик при 300  $\text{cm}^{-1}$ , связанный с  $A_g$  модой, которая обусловлена вибрацией связей Sm–O в орторомбической элементарной ячейке [19]. Мода 260  $\text{cm}^{-1}$  ( $E$ -мода), связана с ковалентной связью Fe–O и соответствующим углом связи Fe–O–Fe. Моды выше 600  $\text{cm}^{-1}$  относятся к комбинационному рассеянию второго порядка, которое связано с электрон-фононным взаимодействием в BFO.

На рис. 3 показаны типичные SEM изображения образцов BFO и BSFO ( $x = 0.1$  и 0.2). Видно, что все образцы состоят из зерен с четко определенными границами,



**Рис. 3.** СЭМ-изображения образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  с (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.1$  и (c)  $x = 0.2$ .

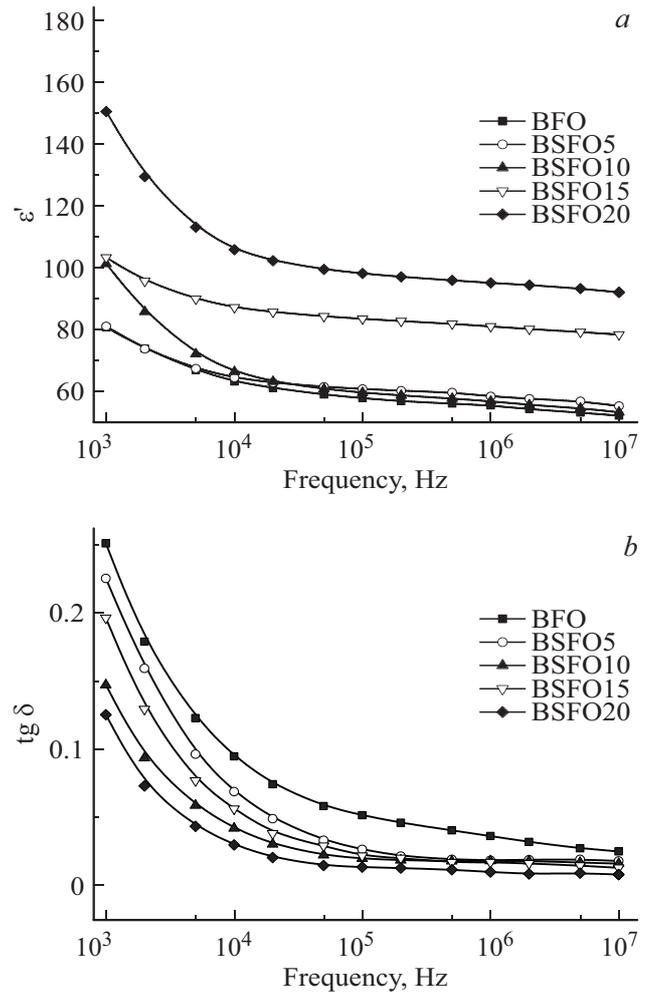
средние размеры которых составляют  $\sim 200\text{--}300\text{ nm}$ . При этом наблюдается тенденция к уменьшению размера зерен с увеличением концентрации самария.

### 3.2. Диэлектрические свойства

На рис. 4, *a, b* представлены результаты измерений частотных зависимостей реальной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) BFO и BSFO составов, выполненных при комнатной температуре. У всех образцов наблюдается значительная дисперсия диэлектрических свойств в исследованном диапазоне частот. Наибольшая дисперсия проявляется у BSFO20. Как и ожидалось,  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  монотонно уменьшаются с увеличением частоты и остаются почти неизменными на высоких частотах (свыше 10 kHz). В значения  $\epsilon'$  могут давать вклады различные поляризационные механизмы, с различными временами релаксации. Образцы BFO и BSFO имеют мелкозернистую структуру с большим количеством межзеренных границ. В таких составах наибольший вклад в высокие значения  $\epsilon'$  в области низких частот вносит межфазная поляризация объемного заряда. Вследствие блокировки на границах зерен и дефектах структуры, эти заряды, подобно диполям во внешнем электрическом поле, создают локальную поляризацию, известную как поляризация пространственного заряда [16]. Увеличение концентрации Sm приводит к большей неоднородности системы и появлению большего числа границ зерен (рис. 3), соответственно и накоплению большего пространственного заряда. Это приведет к увеличению явления релаксации пространственного заряда Максвелла–Вагнера в системе [20]. Следовательно, одной из вероятных причин высоких значений  $\epsilon'$  у образцов с большей концентрацией Sm, особенно в области низких частот, является Максвелл–Вагнеровская релаксация пространственных зарядов, накапливающихся на границах зерен. С ростом частоты вклад межфазной поляризации, также как и процессов сегнетоэлектрических доменных переключений [21], постепенно снижается вследствие релаксационных процессов.

Как видно из рис. 4, *a, b*, с увеличением процентного содержания самария  $\epsilon'$  возрастает, а  $\text{tg } \delta$  уменьшается. При комнатной температуре на частоте 1 kHz диэлектрическая проницаемость у BSFO20 ( $\epsilon' \sim 150$ ) почти в два раза выше, чем у BFO ( $\epsilon' \sim 80$ ). Увеличение  $\epsilon'$  BSFO15 и BSFO20 относительно BFO явно указывает на активную роль, которую играет Sm в изменении диэлектрических свойств. Отметим, что диэлектрические проницаемости составов BFO, BSFO5 и BSFO10 на частотах  $> 10\text{ kHz}$  практически совпадают, тогда как у BSFO15 и BSFO20 существенно выше.

Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ , измеренные на разных частотах для состава BSFO5, представлены на рис. 5, *a, b*. Оба параметра  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  проявляют характерную для релаксоров частотную зависимость. На зависимостях  $\epsilon'(T)$  выделяются три явно выраженные аномалии, приходящиеся на различные температурные



**Рис. 4.** Частотная зависимость  $\epsilon'$  (*a*) и  $\text{tg } \delta$  (*b*) для образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ ) при комнатной температуре.

участки (рис. 5, *a*). Первая, достаточно широкая, аномалия  $\epsilon'(T)$  наблюдается в окрестности  $\sim 240^\circ\text{C}$ , за которой после небольшого снижения следует резкое увеличение с пиком при  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Третий пик  $\epsilon'(T)$  обнаруживается вблизи  $\sim 350^\circ\text{C}$ , в окрестности температуры Нееля  $T_N$ .

Заметим, что зависимости  $\epsilon'(T)$  для всех исследованных образцов в целом идентичны (рис. 6). Аномалии  $\epsilon'(T)$  сильнее проявляются у составов с большей концентрацией самария (BSFO15, BSFO20), причем максимальные значения  $\epsilon'$  ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) этих составов почти на порядок выше, чем у исходного. Диэлектрические потери также испытывают аномалии в окрестности указанных температур.

Еще одна аномалия диэлектрических свойств у исследованных нами образцов обнаруживается в интервале температур  $T^* \sim 160\text{--}180^\circ\text{C}$  (рис. 5, *a, b*). Об аномалии  $\epsilon'(T)$  в мультиферроиках в области температур  $\sim 140\text{--}240^\circ\text{C}$  сообщается многими авторами [8,10,14,19,21]. Впервые диэлектрическая аномалия

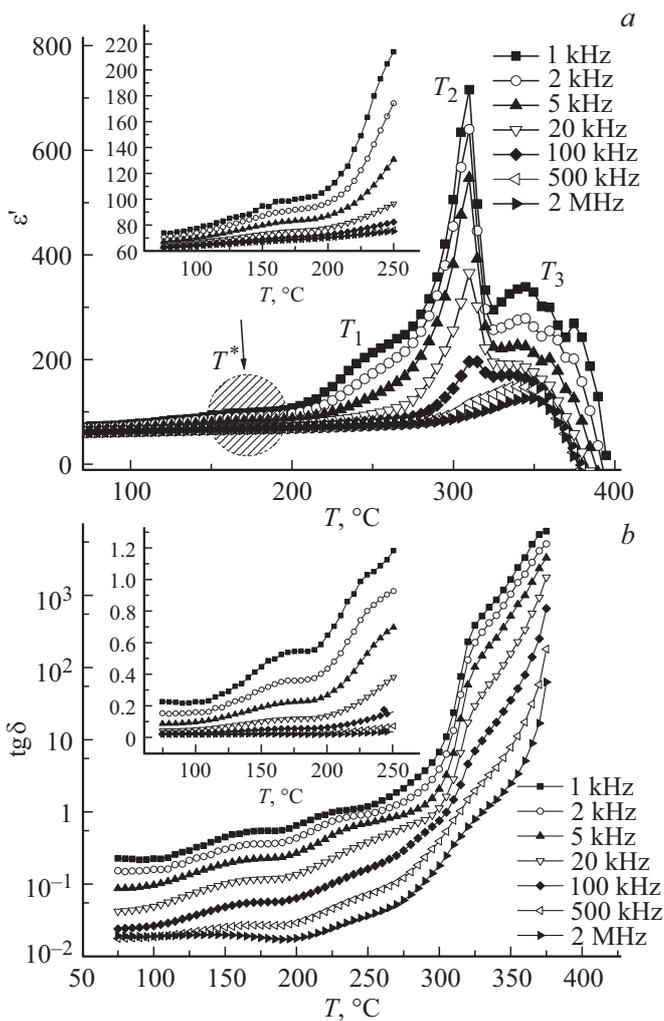


Рис. 5. Температурные зависимости  $\epsilon'$  (a) и  $\text{tg } \delta$  (b) образца  $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$  на различных частотах.

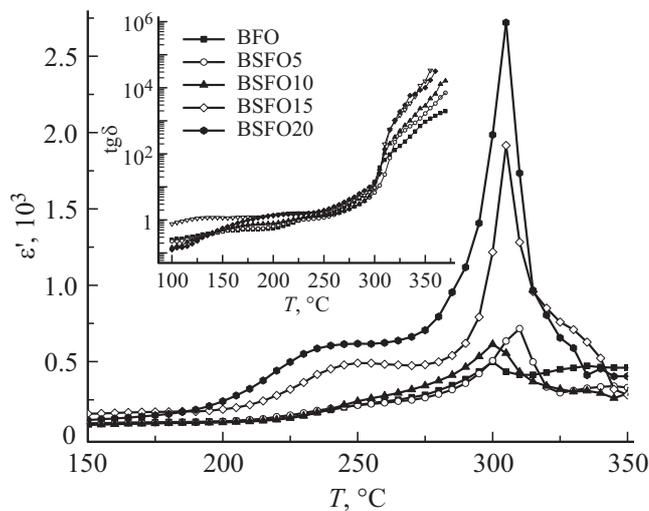


Рис. 6. Температурная зависимость  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  (вставка) образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ) при частоте 1 кГц.

для BFO, не связанная со структурными изменениями, была обнаружена Поломской [22] при температуре 458 К. В [6,10] считается, что аномалия  $\epsilon'(T)$  может быть следствием (перезарядки ионов) переходного взаимодействия между вакансиями ионов кислорода и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в окислительно-восстановительной реакции. Имеются и иные взгляды на переход Поломской: как результат „skin-effect“ в тонких пленках BFO [23], связь с углом Fe–O–Fe без изменения структурной симметрии [24], следствие аномального затухания спиновых волн в тонкой пленке BFO [25], спин-переориентации в наночастицах  $\text{SmFeO}_3$  [19].

Как видно из графиков температурных (рис. 6), как и частотных зависимостей (рис. 4) диэлектрической проницаемости для образцов BSFO15 и BSFO20 (орторомбическая *Pbam* фаза) наблюдаются относительно высокие значения  $\epsilon'$  во всем частотном диапазоне.

#### 4. Заключение

Исследованы структура и диэлектрические свойства керамики  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ), полученной методом холодного прессования нанопорошка и последующим спеканием керамики при температуре 600°C. X-ray дифракция показала формирование в составе с  $x = 0.1$  наряду с ромбоэдрической *R3c* фазой орторомбической *Pbam* фазы. Увеличение концентрации Sm при замещении привело к структурным искажениям наряду с ростом диэлектрической проницаемости и уменьшением  $\text{tg } \delta$ . Все образцы демонстрируют сильную дисперсию и большую диэлектрическую аномалию при 300°C. Рост концентрации Sm приводит к структурно фазовому переходу из полярной *R3c* фазы в антиполярную *Pbam* фазу с увеличением диэлектрической проницаемости.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.5982.2017/8.9.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [3] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma. *Nature* **429**, 392 (2004).
- [4] Ch.-H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, J. Seidel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 15953 (2012)
- [5] A. Hussain, X. Xu, G. Yuan, Y. Wang, Y. Yang, J. Yin, J. Liu, Z. Liu. *Chin. Sci. Bull.* **59**, 36, 5161 (2014).
- [6] H. Singh, K.L. Yadav. *Ceram. Int.* **41**, 9285 (2015).
- [7] K.P. Remya, S. Amirthapandian, M. Manivel Raja, C. Viswanathan, N. Ponpandian. *J. Appl. Phys.* **120**, 134304 (2016).

- [8] Min Zhong, N. Pavan Kumar, E. Sagar, Zhu Jian, Hu Yemin, P. Venugopal Reddy. *Chem. Phys.* **173**, 126 (2016).
- [9] S. Pattanayak, R.N.P. Choudhary, P.R. Das. *J. Adv. Dielect.* **4**, 1450011 (2014).
- [10] Zhu Jian, N. Pavan Kumar, Min Zhong, Hu Yemin, P. Venugopal Reddy. *J. Magn. Magn. Mater.* **386**, 92 (2015).
- [11] Z.X. Cheng, A.H. Li, X.L. Wang, S.X. Dou, K. Ozawa, H. Kimura, S.J. Zhang, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **103**, 07E507 (2008).
- [12] B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, N. Ilić, N. Tasić, I. Petronijević, D. Popović, B. Stojanović. *J. Alloys Comp.* **657**, 866 (2016).
- [13] H. Dai, Z. Chen, T. Li, Y. Li. *J. Rare Earths* **30**, *11*, 1123 (2012).
- [14] M.A. Ahmed, S.F. Mansour, S.I. El-Dek, M.M. Karamany. *J. Rare Earths* **34**, *5*, 495 (2016).
- [15] D.V. Karpinsky, I.O. Troyanchuk, A.L. Zheludkevich, O.V. Ignatenko, M.V. Silibin, V.V. Sikolenko. *Phys. Solid State* **58**, *8*, 1590 (2016).
- [16] B. Deka, S. Ravi, D. Pamu. *Ceram. Int.* **43**, *18*, 16580 (2017).
- [17] P. Godara, A. Agarwal, N. Ahlawat, S. Sanghi. *J. Molec. Structure* **1097**, 207 (2015).
- [18] Ling Li, Hongwei Qin, Ling Zhang, Jifan Hu. *RSC Adv.* **6**, 60967 (2016).
- [19] S. Chaturvedi, P. Shyam, A. Apte, J. Kumar, A. Bhattacharyya, A.M. Awasthi, S. Kulkarni. *Phys. Rev. B* **93**, 174117 (2016).
- [20] S. Bhardwaj, J. Paul, S. Chand, K.K. Raina, R. Kumar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2014) 25:4568–4576.
- [21] E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D.V. Karpinsky, A.L. Kholkin, J. Banys. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 012906 (2015).
- [22] M. Polomska, W. Kaczmerk, Z. Pajak. *Phys. Status Solidi A* **23**, 567 (1974).
- [23] X. Marti, P. Ferrer, J. Herrero-Albillos, J. Narvaez, V. Holy, N. Barrett, M. Alexe, G. Catalan. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236101 (2011).
- [24] Cheng-Sao Chen, C.S. Tu, P.Y. Chen, V.H. Schmidt, Z.R. Xu, Yi Ting. *J. Alloys Comp.* **687**, 442 (2016).
- [25] A. Kumar, J.F. Scott, R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B* **85**, 224410 (2012).

*Редактор Т.Н. Василевская*