

05,06

## Влияние морфологии керамик $\text{BiFeO}_3$ на электродинамические свойства в терагерцевом диапазоне частот

© Г.А. Командин<sup>1</sup>, В.И. Торгашев<sup>2</sup>, А.А. Волков<sup>1</sup>, О.Е. Породинков<sup>1</sup>,  
А.А. Пронин<sup>1</sup>, Л.Д. Исхакова<sup>3</sup>, А.А. Буш<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Научный центр волоконной оптики РАН,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),  
Москва, Россия

E-mail: oporodinkov@ran.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Методами субмиллиметровой и инфракрасной Фурье-спектроскопии исследована природа вклада, дополнительного к фононному, в диэлектрическую проницаемость керамик феррита висмута. Выявлено, что его численное значение зависит от морфологических особенностей образцов, а природа обусловлена наличием дефектов и межкристаллитных границ. Отмечено влияние структурно-фазовых особенностей керамик феррита висмута на частоты линий антиферромагнитного резонанса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 09-02-00574-а.

### 1. Введение

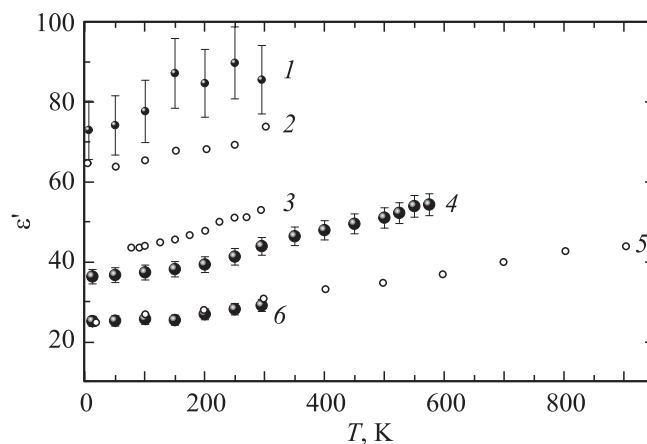
Феррит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) — архетип мультиферроиков, веществ, сочетающих в одном и том же фазовом состоянии свойства магнетиков и сегнетоэлектриков [1]. В широком температурном диапазоне в нем сосуществуют и взаимодействуют магнитные и сегнетоэлектрические механизмы движения (температура Кюри  $\sim 1100$  К, температура Нееля  $\sim 640$  К), что открывает перспективу применения  $\text{BiFeO}_3$  в различных управляющих устройствах, датчиках, магнитных сенсорах, элементах памяти [2]. Используются самые разнообразные варианты дизайна: тонкопленочный (гетероструктурный) [3], допирование редкоземельными элементами [4] и т.п. При этом возникают проблемы, препятствующие технологическому внедрению, обусловленные пористостью и мультифазностью структур, большими токами утечки. В настоящей работе методом широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии исследуется влияние методов синтеза на электродинамические характеристики керамики феррита висмута.

Сравнение результатов исследований разных авторов показывает, что существует значительный разброс в величинах диэлектрических вкладов решеточных мод в статическую диэлектрическую проницаемость образцов феррита висмута на частотах как выше, так и ниже области фононных резонансов. Различие величин параметров достигает сотен процентов (рис. 1).

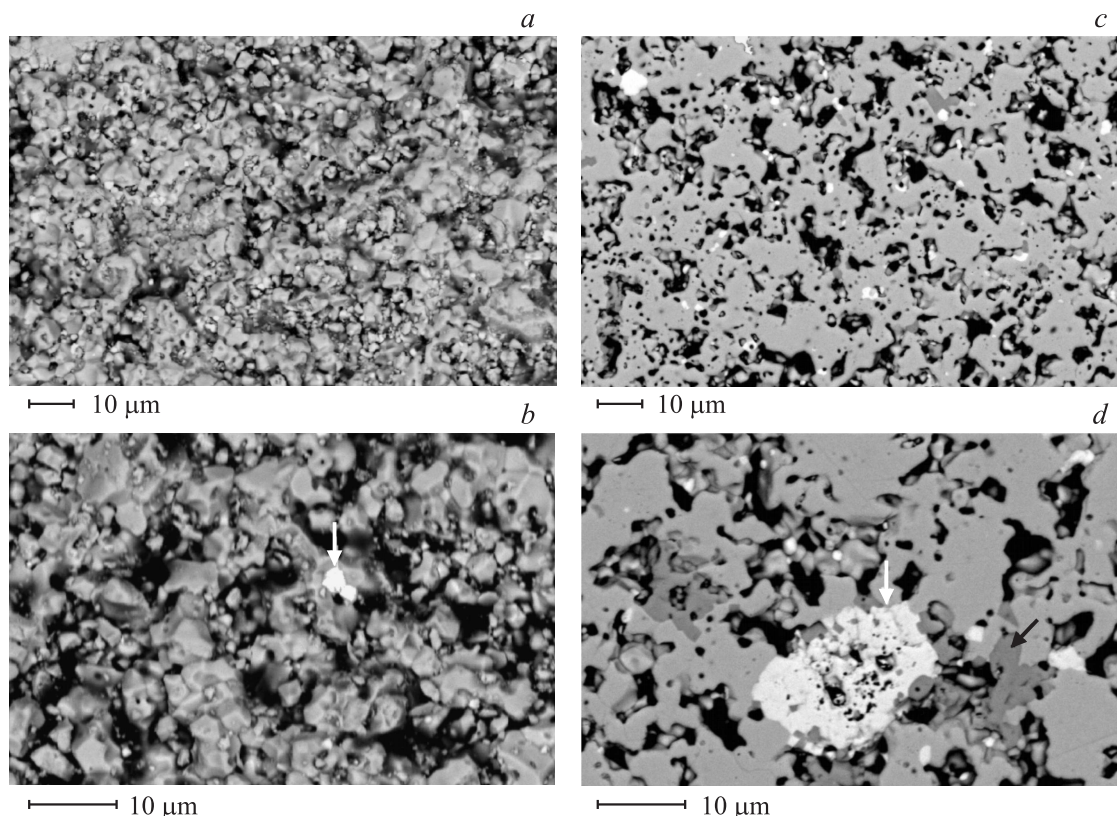
Кроме того, различия наблюдаются также в величинах максимального отражения высокочастотных фононных пиков (область частот  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) как для монокристаллических, так и для керамических образцов.

Для керамик расхождения в коэффициентах отражения возможны из-за различной морфологической структуры образцов, приводящей либо к рассеянию излучения, либо к дополнительным поляризационным эффектам на границах зерен.

С целью выяснения причин разброса численных значений диэлектрических параметров феррит-висмутовой керамики нами были исследованы два керамических образца феррита висмута, изготовленные при различных условиях синтеза, которые далее обозначаются как образец № 1 и образец № 2.



**Рис. 1.** Компиляция литературных данных о значениях диэлектрической проницаемости в различных образцах феррита висмута на частоте  $\nu = 10\text{ см}^{-1}$  ( $0.3\text{ THz}$ ). 1 — тонкая пленка [5], 2 — монокристалл [6], 3 — монокристалл [7], 4 — керамика [8], образец № 1, 5 — керамика [9], 6 — образец № 2.



**Рис. 2.** Микрофотографии керамических образцов феррита висмута в сканирующем электронном микроскопе при разном увеличении. *a, b* — образец № 1, *c, d* — образец № 2.

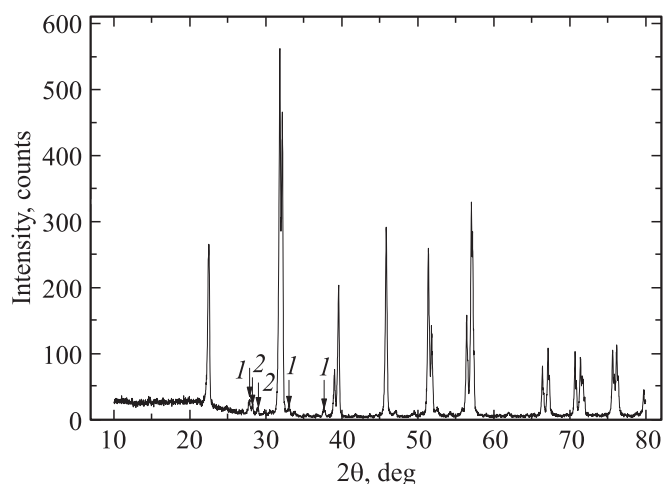
## 2. Аттестация образца

Образец № 1 аттестован в работе [8]. Образец № 2  $\text{BiFeO}_3$  ранее не изучался. Он приготовлен по стандартной керамической технологии. Исходные реактивы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  соответствовали марке осч. Навеска растиралась в агатовой ступке со спиртом, далее тщательно просушивалась и прессовалась в одну таблетку. Обжиг образца проводился в закрытом тигле при  $T = 800^\circ\text{C}$  с выдержкой не менее 5 h. После полного охлаждения вместе с печью шихта снова тщательно растиралась. Сформованные новые образцы диаметром 10–15 mm и высотой 3–5 mm окончательно спекались при  $T = 780 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 50 h и остывали до комнатной температуры вместе с печью.

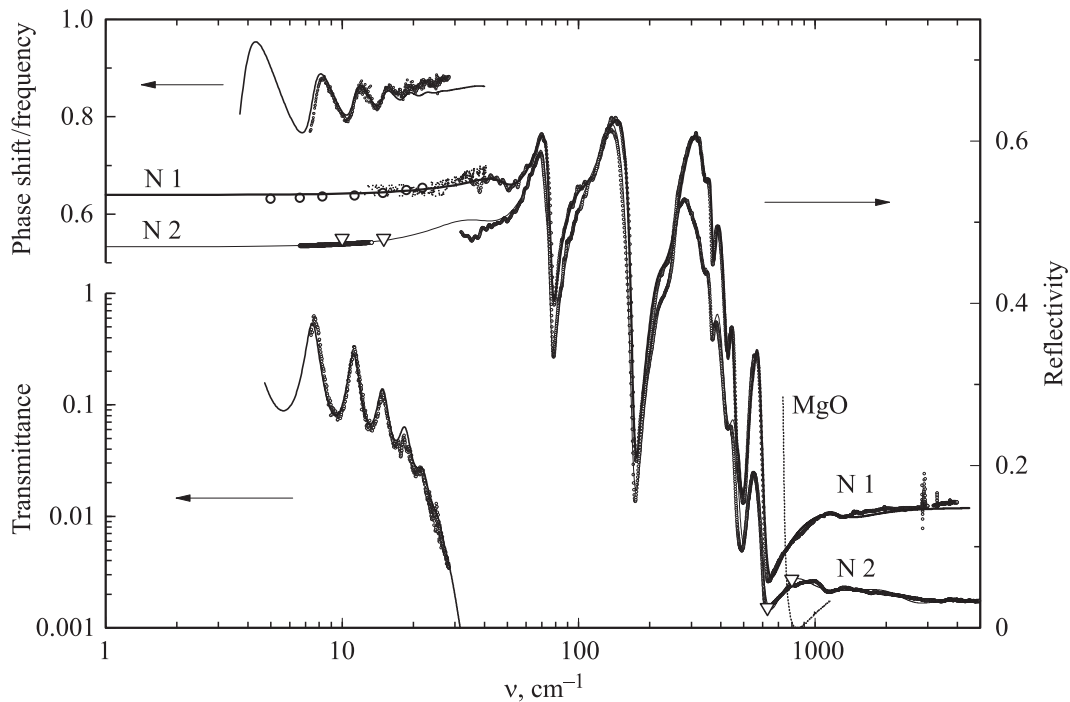
Изучение микроструктуры образцов и анализ их химического состава проведены на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910-LV (JEOL) с аналитической системой INCA ENERGY (Oxford Instruments) методом энергодисперсионного микроанализа (EDS). Рентгенофазный анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Установлено, что образцы № 1 и 2 различаются как по микроструктуре, так и по фазовому составу. Образец № 1 состоит в основном из агломератов кристаллитов размером до  $10 \mu\text{m}$ , между которыми имеются вкрапления мелких частиц размера-

ми до 300 nm. Основная часть образца № 2 представляет собой спрессованную массу с незначительным количеством мелких частиц размерами от 300 до 1000 nm (рис. 2).

По данным РФА основной фазой в обоих образцах является  $\text{BiFeO}_3$  (рис. 3). Параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке для образ-



**Рис. 3.** Дифрактограмма керамики  $\text{BiFeO}_3$  (образец № 2) при комнатной температуре. Стрелками указаны рефлексы примесных фаз: 1 —  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , 2 —  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .



**Рис. 4.** Экспериментальные спектры и результаты подгонки спектров отражения, пропускания и фазового сдвига двух керамических образцов  $\text{BiFeO}_3$ . Кружки — экспериментальные данные, линии — модельные спектры, треугольники — данные работы [9].

ца № 2 ( $a = a_p\sqrt{2} = 5.601 \text{ \AA}$ ,  $c = a_p2\sqrt{3} = 13.718 \text{ \AA}$ , где  $a_p = 3.9602(4) \text{ \AA}$  — параметр псевдокубической ячейки) мало отличаются от литературных данных [10]. На рентгенограмме образца № 2 зарегистрированы пять очень слабых, не индицирующихся в этих параметрах рефлексов, что свидетельствует о наличии примесных фаз. Их состав установлен методом EDS на основании атомного соотношения компонентов  $\text{Bi}:\text{Fe}:\text{O}$ .

В работе [11] показано, что  $\text{BiFeO}_3$  нестабилен в области температур  $800\text{--}850^\circ\text{C}$  и медленно подвергается декомпозиции. Область синтеза фазы  $\text{BiFeO}_3$  на фазовой диаграмме  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  очень узкая с точки зрения термодинамики, так что два рода примесных фаз  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  часто наблюдаются в образцах  $\text{BiFeO}_3$ . В работе [12] установлено, что  $\text{BiFeO}_3$  является метастабильной фазой при  $600^\circ\text{C}$ , при термообработке свыше 2 h в  $\text{BiFeO}_3$  формируются фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  согласно реакции  $49\text{BiFeO}_3 = 12\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Микрофотографии образцов на рис. 2 представлены в режиме отраженных электронов в Z-контрасте. В данном режиме самые светлые области изображения соответствуют фазам, содержащим наибольшее количество элемента с большим Z, в данном случае висмута. Из рис. 2, b, d видно, что в образце № 1 имеются две, а в образце № 2 — три разные фазы. На фоне основной фазы  $\text{BiFeO}_3$  (светло-серая) в обоих образцах имеются включения фазы с высоким содержанием висмута  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  (яркие вкрапления, отмеченные светлыми стрелками, структурный тип sillenite). В образце № 2 помимо них содержится примесная фаза состава  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

(темно-серые вкрапления, отмеченные темной стрелкой, структурный тип mullite). По данным РФА суммарное содержание примесных фаз не превышает 3%.

Таким образом, основным отличием образца № 2 от образца № 1 является его морфология (практическое отсутствие зернистой структуры и соответственно границ зерен) и наличие в нем дополнительной примесной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Чтобы понять, как структурно-фазовые различия образцов сказываются на их электродинамических характеристиках, были выполнены спектральные исследования в субмиллиметровом и инфракрасном диапазонах, дополненные низкочастотными импедансометрическими измерениями.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 4 представлены результаты спектрального анализа керамических образцов № 1 и 2  $\text{BiFeO}_3$ . В субмиллиметровом диапазоне ( $< 30 \text{ cm}^{-1}$ ) измерены спектры пропускания и спектры фазового сдвига, деленного на частоту. На более высоких частотах образец сильно поглощает излучение, поэтому были измерены спектры отражения. Для сравнения на рис. 4 приведены две низкочастотные и две характерные высокочастотные точки спектра отражения из работы [9]. (треугольники). Они практически совпали с результатами, полученными для образца № 2.

**Таблица 1.** Результаты дисперсионного анализа экспериментальных спектров для образца № 1

Осциллятор	$\Delta\epsilon$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$	Константа взаимодействия	Сила осциллятора, $\text{cm}^{-2}$
1	2.43	37.1	41.44	0	3341
1	3.06	47.2	21.3	-3.56	6814
2	6.17	72.6	11.2	0	32520
2	5.38	102.12	44.5	19.4	56107
3	4.2	131.4	29.3		72511
4	4.51	146.07	36.1	0	96164
4	0.91	214.3	48.8	66.39	41806
5	2.45	278.4	51.4		189638
6	4.24	299.46	67.77		379813
7	0.26	359.9	29	0	33824
7	0.57	377.3	39.09	21.35	81223
8	0.17	438.66	28.7		32867
9	0.03	474.4	23.8		7194
10	0.29	536.6	47.9		83432
11	0.29	560.5	49.1		91014
12	0.4	1282	789.9	0	651212
12	0.75	3670	11414	516.5	102000

**Таблица 2.** Результаты дисперсионного анализа экспериментальных спектров для образца № 2

Осциллятор	$\Delta\epsilon$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\gamma, \text{cm}^{-1}$	Константа взаимодействия	Сила осциллятора, $\text{cm}^{-2}$
1	0.099	34.7	30.2	0	119
1	0.44	47	41.6	-274.7	962
2	5.78	70.7	13.1	0	28931
2	6.32	109.4	44.4	24.6	75743
3	4.96	128.7	34.7		82080
4	2.31	115.4	65	0	30768
4	1.58	207.4	49.5	116.1	68181
5	2.62	260.1	55.6		177363
6	0.73	301.3	75.8		66244
7	0.13	347.1	33.1	0	38517
7	0.27	374.6	50.4	14.2	38517
8	0.19	446	60.4	0	37265
8	0.27	536	72.2	12.6	78107
9	0.05	565.9	143.5		17043
10	0.26	783.9	392.9	0	159371
10	0.29	2403	1542	-1806	166000

Следует обратить внимание на важный момент, который не упоминался ранее. В спектре отражения между областью фоновых резонансов и областью постоянного отражения ( $\nu > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), по которому рассчитывается  $\epsilon_\infty$ , есть характерная частотная точка (край фоновонного отражения), в которой коэффициент отражения имеет экстремальный провал и стремится к нулю. Для ионных кристаллов с большой запрещенной зоной это действительно так. На рис. 4 показан соответствующий участок спектра отражения монокристалла  $\text{MgO}$  (ширина запрещенной зоны  $\sim 7.9 \text{ eV}$ ), где коэффициент

отражения падает практически до нуля. В образцах же феррита висмута коэффициент отражения остается в пределах 2–6%.

В общем случае глубина провала зависит от добротности фоновонного резонанса, ближайшего со стороны низких частот, и суммарного диэлектрического вклада всех более высокочастотных резонансов. При одинаковом вкладе фундаментального межзонного поглощения для исследуемых образцов феррита висмута различие глубин провала в спектрах коэффициента отражения вызвано разницей вкладов примесных мод (рис. 4). Спектры дают указание на то, что в образце № 2 содержание примесей повышено или примеси отличаются от таковых в образце № 1 качественным образом.

Из соотношения, связывающего коэффициент отражения  $R$ , коэффициент преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$ ,

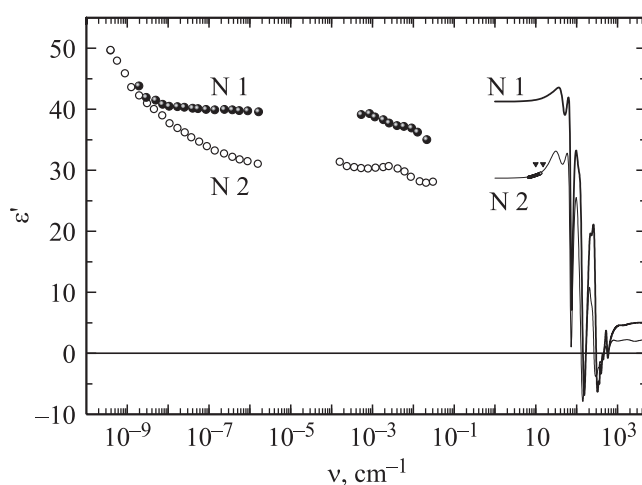
$$R(\nu) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

можно оценить коэффициент экстинкции на краю „плазменного“ отражения ( $n = 1$ )

$$k = \sqrt{\frac{4R}{1-R}}$$

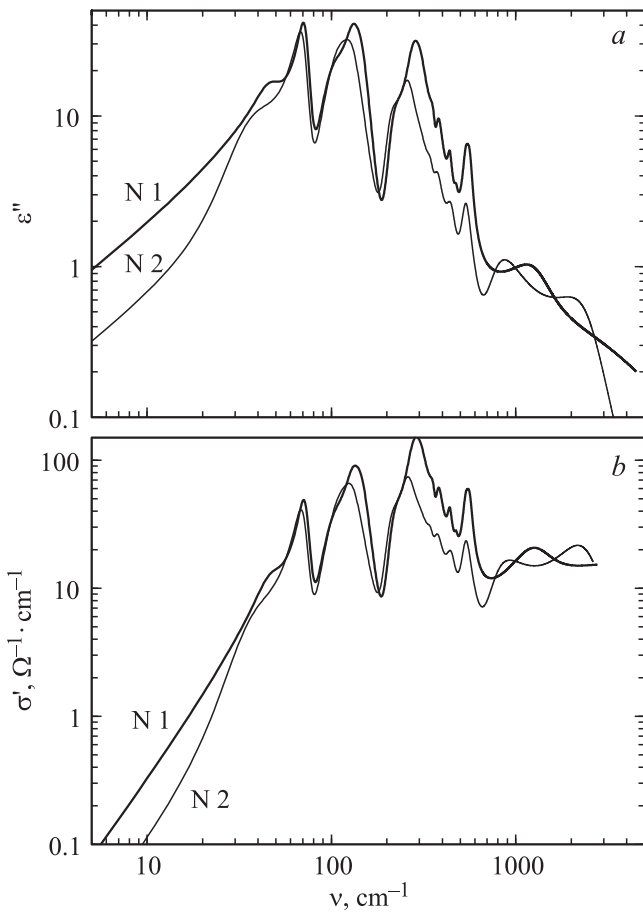
Для монокристалла  $\text{MgO}$  получается  $k < 10^{-4}$ , в то время как для феррита висмута  $k$  находится в пределах 0.3–0.4.

На рис. 4 представлены также модельные (сплошные линии) спектры для обоих образцов, рассчитанные по трехпараметрической аддитивной модели дисперсии. Между некоторыми парами осцилляторов введена мнимая константа связи, что дало полностью адекватное описание глубоких провалов между мощными полосами отражения [13].



**Рис. 5.** Панорамные спектры действительной части диэлектрической проницаемости. Кружки — данные, полученные на основе импедансных измерений, сплошные линии — расчетные спектры по данным субмиллиметровых и инфракрасных измерений, треугольники — данные работы [9].





**Рис. 6.** Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''(\nu)$  (a) и действительной части динамической проводимости  $\sigma'(\nu)$  (b).

Дисперсионные параметры образцов № 1 и 2, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров, приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

На основе полученных параметров были рассчитаны спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и действительной части динамической проводимости (рис. 5–8). Расчет спектров диэлектрической проницаемости проведен по трехпараметрической аддитивной модели дисперсии в рамках модели гармонического осциллятора Лоренца

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $\Delta\epsilon_j$  — вклад  $j$  осциллятора,  $\nu_j$  — собственная частота осциллятора (частота поперечного оптического фонона),  $\gamma_j$  — затухание (ширина линии резонанса на половине его высоты).

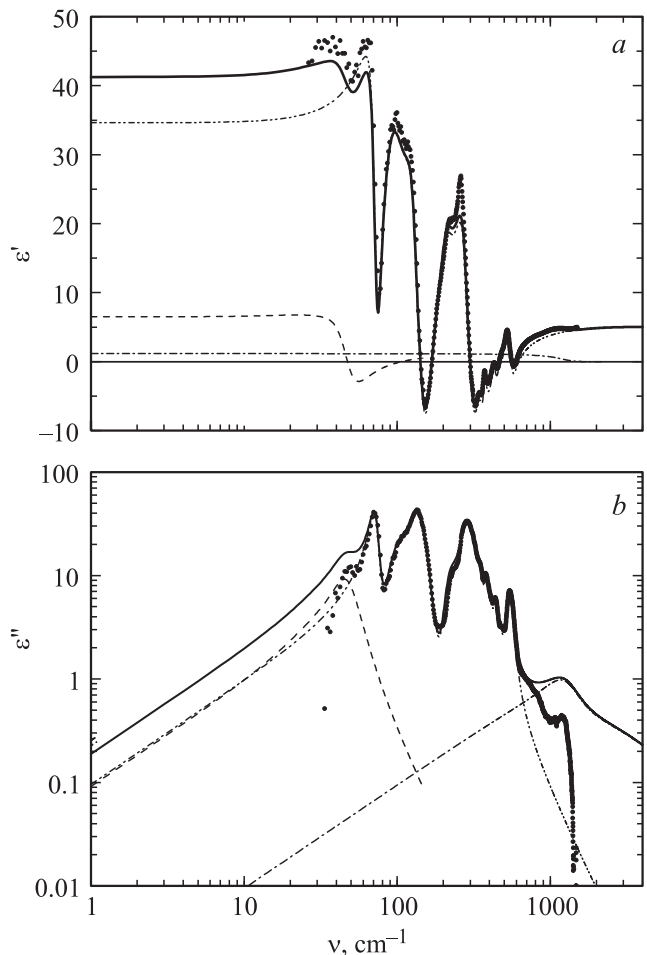
Фоновый спектр ромбоэдрического феррита висмута хорошо изучен [5–9]. В ИК-спектрах должны наблюдаться 13 полярных мод ( $9E + 4A_1$ ), что соответствует нашему эксперименту (табл. 1 и 2). Для описания взаи-

модействия между парами осцилляторов использовалась модель из работы [13]

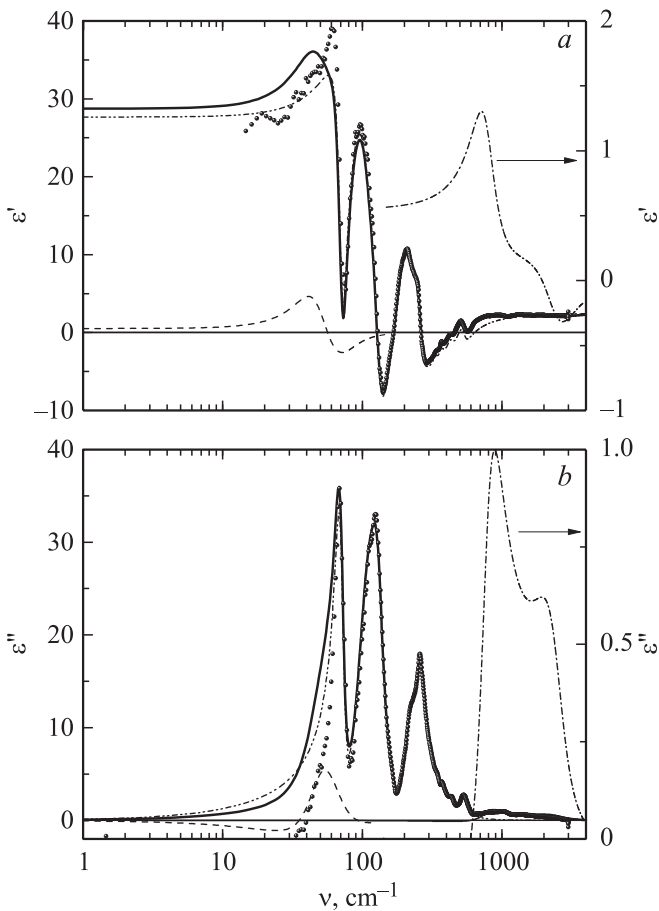
$$\epsilon_i = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1 s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где  $j = 1, 2$ ,  $s_j = \Delta\epsilon_j \nu_j^2$  — сила осциллятора,  $\alpha$  — действительная константа связи,  $\delta$  — мнимая константа связи. Проведенный анализ спектров с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига подтвердил адекватность выбранных моделей (рис. 6–8).

На рис. 5 представлен панорамный спектр дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости в широком частотном диапазоне. Эта панорама включает импедансометрические измерения на частотах



**Рис. 7.** Спектры действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для образца № 1. Точки — спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ , полученные с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига, сплошная линия — расчет по дисперсионной модели аддитивных осцилляторов Лоренца, штриховая линия — расчет вклада DP, штрихпунктир — высокочастотный вклад в диэлектрическую проницаемость, штрихпунктир с двойными точками — расчет фонового вклада в диэлектрическую проницаемость.



**Рис. 8.** Спектры действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для образца № 2. Обозначения те же, что на рис. 7.

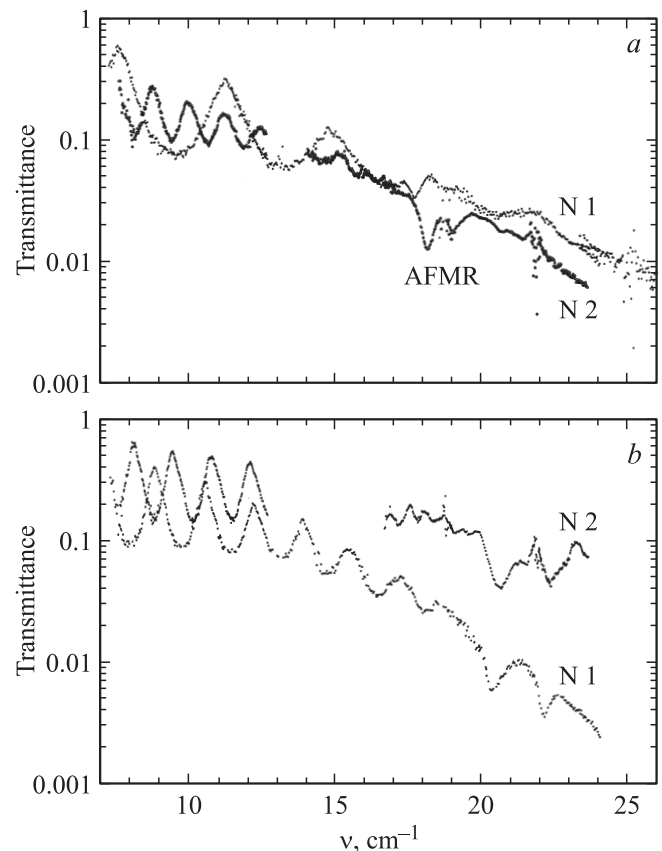
100 kHz–1 GHz, данные субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) в диапазоне 200–1000 GHz и ИК-Фурье спектроскопии на частотах выше 1 THz.

Импеданс образцов измерялся на приборах LCR 819 и HP4191A при комнатной температуре. Образцы помещались между параллельными металлическими пластинками, играющими роль обкладок конденсатора. Для „блокировки“ сквозного тока между поверхностями образца и металлическими обкладками помещалась тонкая (значительно меньшая толщины образца) фторопластовая пленка. Регистрировались действительная и мнимая части импеданса, после чего вклад от блокирующей пленки (который можно представить в виде последовательно подключенной емкости) вычитался, по вычисленному импедансу образца с учетом его геометрических размеров вычислялись проводимость и диэлектрическая проницаемость. В мегагерцевой области частот (меньше  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) значения  $\epsilon'$ , рассчитанные по измеренному импедансу образцов, близки к полученным из спектральных измерений в диапазоне частот до 300 GHz (меньше  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Для образца № 2 на частотах ниже 1 MHz (меньше  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдается низкочастотная

дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости с возрастанием до 40 на частоте  $\sim 10 \text{ Hz}$  ( $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ ). Вероятно, статическая диэлектрическая проницаемость керамических образцов феррита висмута практически не зависит от их микроструктуры.

Тщательное исследование низкочастотного диапазона  $5\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$  посредством монохроматической ЛОВ-спектроскопии позволило обнаружить наличие дополнительной полосы (DP) поглощения, модельно представленного парой взаимодействующих осцилляторов (см. рис. 6–8 и осцилляторы 1 в табл. 1 и 2).

Сравнение спектральных откликов образцов № 1 и 2 (рис. 5–8) показывает, что расхождения проявляются как в субмиллиметровой области частот, так и в области фоновых резонансов. Основные различия численных значений статических диэлектрических вкладов обусловлены, с одной стороны, разной долей полосы DP, а с другой — вкладом высокочастотных мод ( $\nu > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) нефононного происхождения. Различия в фоновых вкладах обусловлены наличием неоднородного фона в области фоновых резонансов. Основной причиной этого является значительная величина нарушений идеальной микроструктуры кристаллитов в образце № 1 по сравнению с керамикой № 2, вызванная

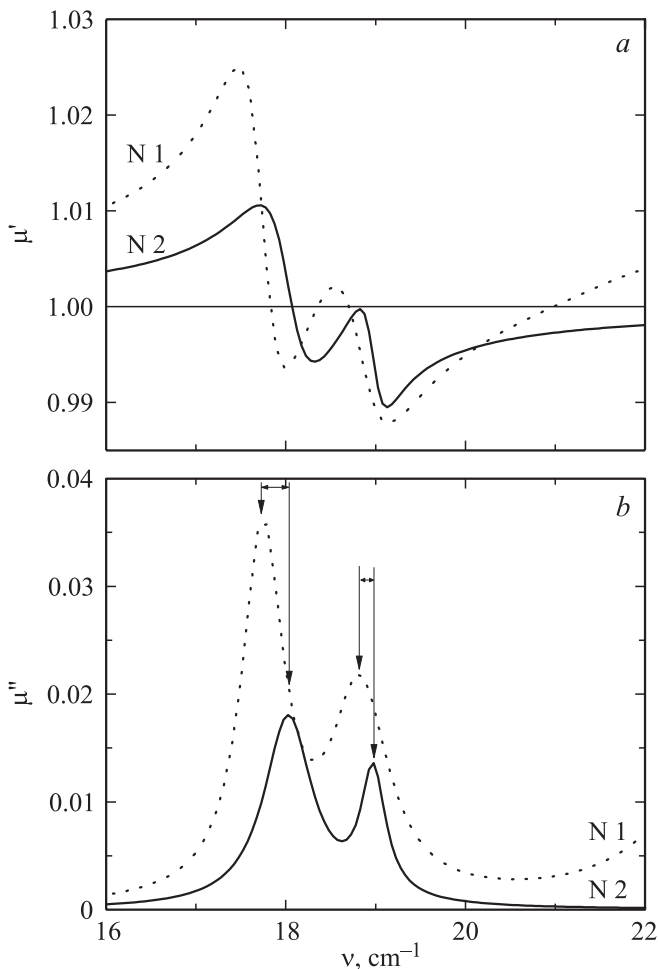


**Рис. 9.** Экспериментальные спектры пропускания образцов № 1 и 2 в субмиллиметровом диапазоне при температурах 300 (a) и 50 K (b). Толщина образца № 1  $\sim 0.4 \text{ mm}$ , толщина образца № 2  $\sim 0.74 \text{ mm}$ .

развитостью межкристаллитных границ, пористостью структуры керамики, частичной аморфизацией границ за счет агрегации различных примесей в поверхностных слоях отдельных кристаллитов. Все это должно приводить к усилению интенсивности спектра дефектов и доли многофононного поглощения.

Рассмотрим теперь магнитный отклик керамик. Приведенные на рис. 9 спектры пропускания типичны для прозрачных образцов, имеющих геометрию плоскопараллельной пластины. Поры и шероховатости существенно меньше длины волны, поэтому образцы можно рассматривать как резонаторы Фабри–Перо, модулирующие падающее излучение. На характерные для интерференции осцилляции наложены линии поглощения антиферромагнитного резонанса (АФМР) [8]. Снижение коэффициента пропускания по мере роста частоты определяется поглощением на резонансах в дальнем ИК-диапазоне и описано в рамках дисперсионных моделей дипольного поглощения (см. (1) и (2)).

Линии АФМР модельно представлены лоренцианами с вкладом в намагниченность  $\Delta\mu_j$ , собственной частотой



**Рис. 10.** Спектры действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной проницаемости образцов № 1 и 2 при T=300 К, полученные по модели (3).

**Таблица 3.** Дисперсионные параметры низкочастотных мод антиферромагнитного резонанса в образцах феррита висмута

Параметры осцилляторов	Образец № 1	Образец № 2	Разность частот АФМР образцов № 2 и 1, $\text{cm}^{-1}$
$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	17.74	18.03	0.29
$\gamma_1, \text{cm}^{-1}$	0.56	0.66	
$\Delta\mu_1, \text{cm}^{-2}$	0.535	0.2113	
$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	18.8	18.97	0.17
$\gamma_2, \text{cm}^{-1}$	0.76	0.34	
$\Delta\mu_2, \text{cm}^{-2}$	0.276	0.076	

линии АФМР  $\nu_j$  и шириной резонанса на половине высоты контура  $\gamma_j$

$$\mu(\nu) = \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\mu_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_j}. \tag{3}$$

Сравнение спектров образцов № 1 и 2 (рис. 10) указывает на существенное различие осцилляторных параметров магненов. В табл. 3 приведены численные значения параметров магнитных осцилляторов и сдвиг соответствующих частот АФМР в исследованных образцах, полученные в результате подгонки экспериментальных спектров (рис. 9).

#### 4. Заключение

Условия синтеза и, как следствие, фазовый состав и морфологические особенности керамик феррита висмута оказывают существенное влияние на формирование диэлектрического отклика в очень широком частотном диапазоне. Различия в диэлектрических спектрах исследованных образцов керамики феррита висмута проявляются уже в области частот выше фононных резонансов. В диапазоне ниже частот оптических фононов проявляется дополнительное поглощение, имеющее сильно нелинейную связь с однофононным поглощением. Морфологические различия образцов приводят к более высокому диэлектрическому вкладу в образце № 1. Это обусловлено наличием в нем развитой системы межкристаллитных границ, что приводит к частичной аморфизации приграничных областей. Этот факт в определенной степени ответствен за появление дополнительного дипольного поглощения. Сдвиг частот линий АФМР коррелирует с изменениями в дипольной системе феррита висмута, что указывает на микроскопическую взаимосвязь магнитной и дипольной подсистем.

Авторы выражают благодарность П.П. Сырникову (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия) за предоставление образца № 2.

## Список литературы

- [1] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [2] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
- [3] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
- [4] I. Levin, M.G. Tucker, H. Wu, V. Provenzano, C.L. Dennis, S. Karimi, T. Comyn, T. Stevenson, R.I. Smith, I.M. Reaney. *Chem. Mater.* **23**, 2166 (2011).
- [5] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, В.М. Мухортов. *ФТТ* **52**, 1717 (2010).
- [6] R.P.S.M. Lobo, R.L. Moreira, D. Lebeugle, D. Colson. *Phys. Rev. B* **76**, 172 105 (2007).
- [7] 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).
- [8] Г.А. Командин, В.И. Торгашев, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Буш. *ФТТ* **52**, 684 (2010).
- [9] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **75**, 024 403 (2007).
- [10] A. Maitre, M. Francois, J.C. Gashon. *J. Phase Equilibria Diffusion* **25**, 59 (2004).
- [11] H. Ke, W. Wang, Y.B. Wang, J.H. Xu, D.C. Jia, Z. Lu, Y. Zhou. *J. Alloys Comp.* **509**, 2192 (2011).
- [12] T.T. Carvalho, P.B. Tavares. *Mater. Lett.* **62**, 3984 (2008).
- [13] A.S. Barker, J.J.Hopfield. *Phys. Rev.* **135**, A 1732 (1964).