

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕВРАЩЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{BiFeO}_3\text{-AFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$)

И. О. Троянчук^a, М. В. Бушинский^{a}, А. Н. Чобот^a,
О. С. Мантыцкая^a, Н. В. Пушкарев^b, Р. Шимчак^{c**}*

^a Государственное объединение
«Научно-производственный центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Беларусь

^b Международный государственный экологический университет им. А. Д. Сахарова
220009, Минск, Беларусь

^c Institute of Physics, Polish Academy of Sciences
PL-02-668, Warsaw, Poland

Поступила в редакцию 19 февраля 2008 г.

Получены твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x(\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$, где $\text{A} = \text{Ca, Ba, Pb}$, и исследованы их кристаллическая структура и магнитные свойства. Показано, что в случае $\text{A} = \text{Ca}$ при $x \approx 0.15$ симметрия элементарной ячейки меняется от ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) к орторомбической ($Pbnm$). Переход ведет к появлению спонтанной намагниченности за счет взаимодействия Дзюлошинского–Мория. Твердые растворы с $\text{A} = \text{Pb}$ вплоть до концентрации $x = 0.3$ остаются ромбоэдрическими. Спонтанная намагниченность резко увеличивается в составе $x \approx 1$ при низких температурах и является результатом образования спин-стекольной компоненты.

PACS: 61.05.cf, 75.50.Bb, 75.50.Dd, 75.60.Ej

1. ВВЕДЕНИЕ

BiFeO_3 является одним из немногих материалов, который проявляет магнитное и дипольное упорядочения выше комнатной температуры. Температура, при которой устанавливается магнитное упорядочение, равна $T_N = 640$ К [1]. Магнитное упорядочение G -типа циклоидально модулировано с периодом 620 \AA [2, 3]. Важным физическим следствием этой модуляции является отсутствие спонтанной намагниченности и линейного магнитоэлектрического эффекта [4–6]. Хорошо известно, что объемные образцы BiFeO_3 характеризуются элементарной ячейкой, которая описывается полярной пространственной группой $R3c$ [7]. Дипольное упорядочение обусловлено относительным сдвигом ионов Bi^{3+} , Fe^{3+}

и O^{2-} вдоль гексагональной оси [001]. Дипольный порядок возникает вследствие стереохимической активности $6s^2$ -электронной пары иона висмута. Ион Bi^{3+} имеет валентную электронную конфигурацию $6s^2p^0$, при этом $6s^2$ -электроны иона Bi^{3+} гибридизуются как с пустыми $6p^0$ -орбиталями Bi^{3+} , так и с заполненными $2p^6$ -электронами анионов O^{2-} , образуя ковалентные Bi-O -связи, что ведет к структурному искажению и дипольному порядку.

Наиболее известный способ получения образцов, в которых модулированная магнитная структура разрушена и слабый ферромагнетизм сосуществует с дипольным порядком, заключается в замещении ионов висмута редкоземельными ионами (главным образом La^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+}) [8–14]. Однако большая концентрация редкоземельных ионов ведет к разрушению дипольного порядка вследствие концентрационного структурного фазового превращения в неполярную фазу. Другим эффективным мето-

*E-mail: bushinsky@iftt.p.bas-net.by

**R. Szymczak

дом получения объемных образцов мультиферроиков является получение твердых растворов на основе $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ [15–18]. В этой системе твердых растворов с концентрацией PbTiO_3 около 30% обнаружена морфотропная фазовая граница с изменением симметрии элементарной ячейки от ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$) к тетрагональной, которая также описывается полярной группой $P4mm$. Однако для получения образцов, обладающих спонтанной намагниченностью, необходимо часть ионов висмута заместить на редкоземельные ионы.

Кроме BiFeO_3 , есть другой очень интересный материал, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, который, как предполагается, также является мультиферроиком при температурах выше комнатной [19–25]. Это вещество является сегнетоэлектриком с $T_C = 370$ К и антиферромагнетиком с $T_N \approx 150$ К, причем при $T \leq 370$ К обнаружена небольшая спонтанная намагниченность [19]. Причины появления спонтанной намагниченности при температуре выше $T_N \approx 150$ К остаются неясными.

В настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры, упругих и магнитных свойств твердых растворов в системах типа $\text{BiFeO}_3\text{-CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Показано, что появление спонтанной намагниченности строго коррелирует с типом кристаллоструктурных искажений элементарной ячейки или является результатом образования спин-стекольной фракции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Твердые растворы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) были получены по обычной керамической технологии из простых оксидов и карбонатов, смешанных в стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице фирмы RETSCH. Образцы помещались в разогревающую печь и после синтеза закачивались на воздухе. Температура синтеза повышалась с ростом содержания ниобия и составляет 870°C для BiFeO_3 , 920°C для $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и 1350°C для $\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Поверхностный слой у образцов после синтеза удалялся. Это обусловлено тем, что висмут и свинец являются летучими компонентами, что может привести к нарушению соотношения между катионами. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучении Cu . Расчет кристаллической структу-

ры выполнялся с помощью программы FullProf. Измерения упругих свойств выполнены резонансным методом на СКВИД-магнитометре MPMS-5 и вибрационном магнитометре Q-2001.

3. КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Исходное соединение BiFeO_3 кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R\bar{3}c$. Элементарная ячейка твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ вплоть до $x = 0.15$ хорошо описывается в рамках пространственной группы $R\bar{3}c$, однако при $x > 0.15$ появляются дополнительные рефлексы, которые указывают на образование сверхструктуры типа $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, где a_p — параметр исходной кубической ячейки. Сверхструктура такого типа соответствует орторомбическим искажениям элементарной ячейки. Рентгенограмма образца $x = 0.3$ хорошо описывается пространственной группой $Pbnm$, которая характерна для большинства перовскитов типа LaMnO_3 или LaFeO_3 . Расчетный и экспериментальный спектры состава $x = 0.3$ представлены на рис. 1а. С увеличением содержания кальция орторомбический тип искажений элементарной ячейки меняется на моноклинный в составе $\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, в котором ионы железа и ниобия, возможно, частично упорядочены. Элементарная ячейка этого соединения описывается пространственной группой $P2_1/n$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.438(9)$ Å, $b = 5.550(5)$ Å, $c = 7.752(1)$ Å, $\beta = 90.035(5)^\circ$, аналогично тому, как это было определено в работе [26].

Несколько сложнее обстоит ситуация с определением типа искажений элементарной ячейки в твердых растворах с $\text{A} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$. Сверхструктурные рефлексы очень малы и достоверно не фиксируются, основные рефлексы на рентгенограммах уширены без разрешения тонкой структуры, что крайне затрудняет корректный выбор пространственной группы. По всей видимости, ромбоэдрический тип искажений (пространственная группа $R\bar{3}c$) сохраняется до $x = 0.3$ (рис. 1б). При большей концентрации щелочноземельных ионов и свинца образцы являются псевдокубическими и, возможно, состоят из микродоменов с различной локальной симметрией. То, что истинная симметрия не является кубической следует из уширения рентгеновских рефлексов. Варьируя условия синтеза и длительность отжига, можно добиться некоторого сужения пиков. Однако этот эффект незначителен. Элементарная ячейка

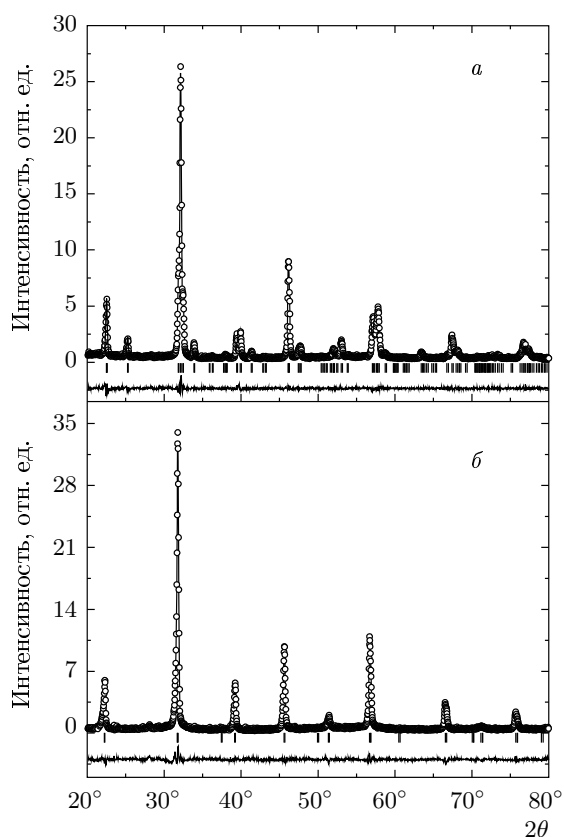


Рис. 1. Рассчитанный и экспериментальный профили рентгенограмм соединений $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ (а) и $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ (б). Нижняя кривая соответствует разности между наблюдаемыми и вычисленными значениями

соединения $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре достаточно хорошо описывается в рамках пространственной группы Cm , как это было предложено в работе [26]. Согласно нашим рентгеноструктурным данным, соединение $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре имеет кубическую структуру (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, $a = 4.02 \text{ \AA}$). Исследование упругих свойств этого соединения в широком температурном интервале (100–450 К) не выявило аномального поведения, которое можно было бы связать с фазовым превращением. С повышением температуры модуль Юнга монотонно уменьшается. Это находится в резком контрасте с поведением упругих свойств соединения $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, которое претерпевает кристаллоструктурное фазовое превращение первого рода в довольно широком температурном интервале 350–400 К (рис. 2). Температурный гистерезис при переходе составля-

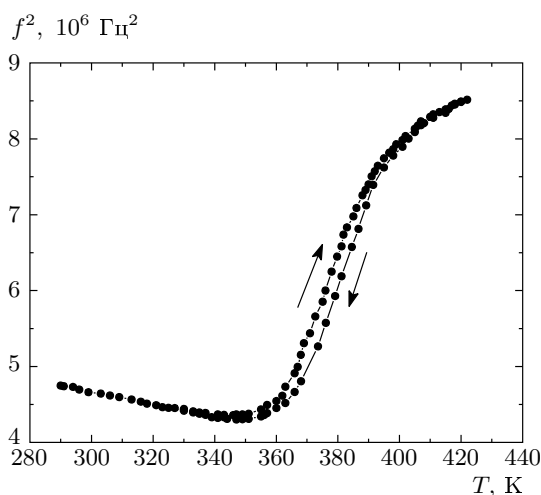


Рис. 2. Зависимость квадрата резонансной частоты (пропорциональна модулю Юнга) от температуры для соединения $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

ет около 3 К, величина модуля Юнга возрастает в два раза вблизи $T_C = 370 \text{ К}$. Вблизи температуры $T_N = 150 \text{ К}$ мы не наблюдали аномального поведения модуля Юнга, которое можно было бы связать с магнитным упорядочением или низкотемпературным кристаллоструктурным переходом.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Составы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ при $x \leq 0.15$ характеризовались линейной зависимостью намагниченности от поля. При увеличении содержания ниобия в этой системе наблюдалось появление намагниченности. На рис. 3 представлены результаты измерения магнитного гистерезиса при $x = 0.3$ при комнатной температуре и $T = 5 \text{ К}$. Этот состав является магнитомягким материалом, коэрцитивная сила составляет не менее 7 кЭ. Внешнее магнитное поле величиной 15 кЭ слишком мало для того, чтобы полностью перемагнитить образец. Величина спонтанной намагниченности, равная примерно $0.3 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, характерна для слабых ферромагнетиков типа ортоферритов (GdFeO_3). Для серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ при $x = 0.3$ также наблюдалось появление спонтанной намагниченности, однако эффект менее ярко выражен (рис. 3). Поле величиной 15 кЭ слишком мало, чтобы получить полную петлю гистерезиса. Обычно подобного типа гистерезис наблюдается в сильно анизотропных, неоднородных средах.

Нам удалось наблюдать появление заметной

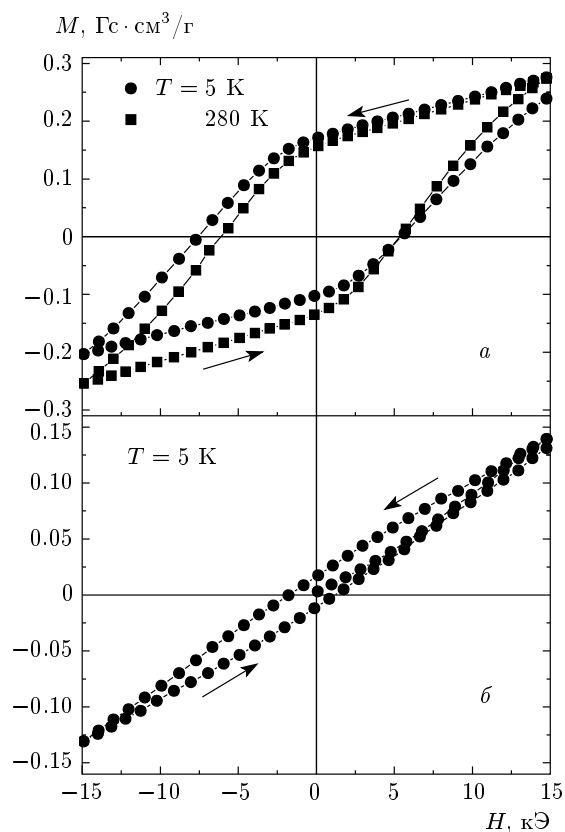


Рис. 3. Частные петли магнитного гистерезиса $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ при $T = 293 \text{ K}$ и $T = 5 \text{ K}$ (а) и для $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ при $T = 5 \text{ K}$ (б)

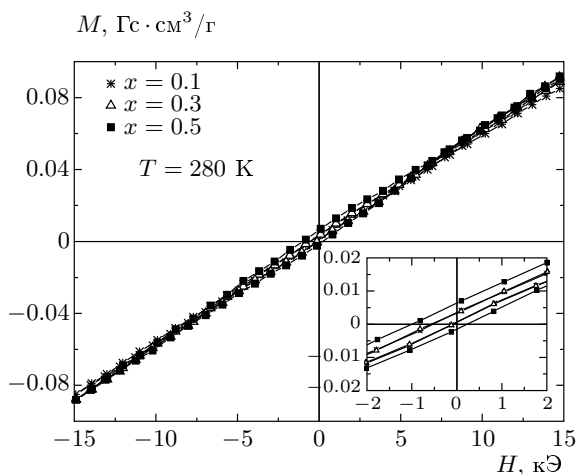


Рис. 4. Зависимость намагниченности от магнитного поля серии твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$. На вставке показано поведение намагниченности в малых магнитных полях

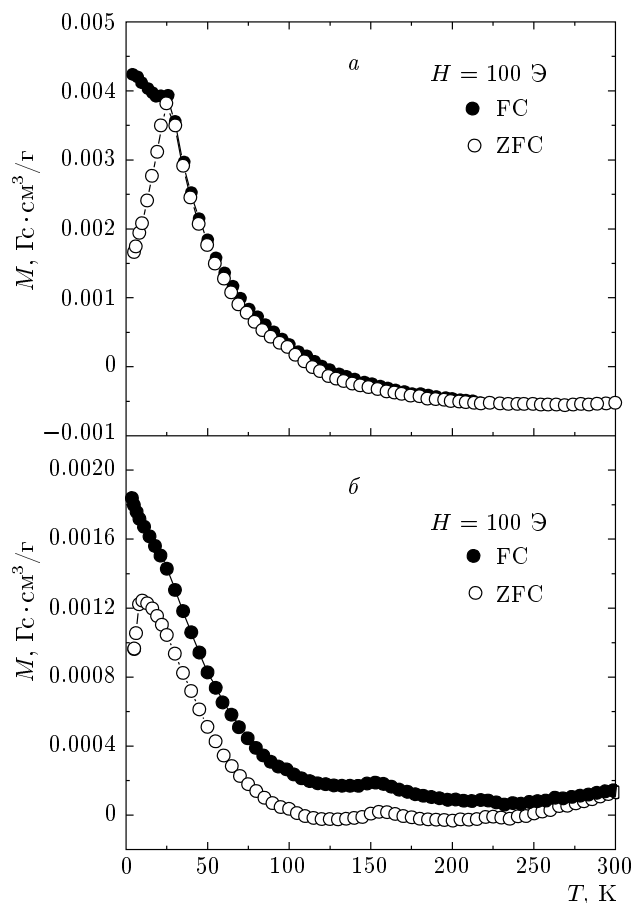


Рис. 5. Зависимость намагниченностей ZFC и FC от температуры соединений $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (а) и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (б), намагниченность ZFC получена при отогреве после охлаждения без поля, FC — при отогреве после охлаждения в поле

спонтанной намагниченности в составах свинцовой серии $x = 0.2, 0.3, 0.5$ (рис. 4). Величина намагниченности в зависимости от магнитного поля демонстрирует поведение, близкое клинейному. Очень маленькая спонтанная намагниченность может быть приписана наличию микрообластей слабоферромагнитных включений с другой локальной симметрией, чем основная матрица, или посторонних фаз типа гексаферрита свинца. Следует отметить тот факт, что с ростом содержания ниобия величина коэрцитивного поля увеличивается, хотя удельная намагниченность в поле 15 кЭ практически совпадает для всех составов $x = 0.1, 0.3, 0.5$. Ширина петли гистерезиса при $x = 0.5$ составляет около 1.2 кЭ. Свойства составов бариевой серии до $x = 0.5$ слабо отличаются от свойств свинцовой серии.

Весьма интересны свойства составов $x = 1$, в

которых ионы висмута не содержатся. На рис. 5 показаны ZFC- и FC-зависимости намагниченности от температуры соединений $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Намагниченность ZFC получена при отогреве после охлаждения от 300 К без поля, а FC — при отогреве после охлаждения в поле. В случае бариевого соединения кривая ZFC при $T = 25$ К имеет острый максимум, а кривая FC — резкий излом. Выше $T_f = 25$ К кривые ZFC и FC различаются очень слабо. Иная зависимость намагниченности от температуры получена для $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Для намагниченности ZFC в этом случае наблюдалось два максимума: при $T = 10$ К и $T = 155$ К. Максимум при $T = 155$ К получен также и в режиме FC, что указывает на фазовое превращение. Кривая ZFC при $T = 10$ К имеет резкий максимум, причем намагниченность FC при этой температуре аномального поведения не показывает. Кривые ZFC и FC не совпадают во всем исследованном интервале температур 5–300 К. Это свидетельствует о том, что точка Кюри находится значительно выше комнатной температуры. Кроме того, намагниченность FC вблизи комнатной температуры аномально увеличивается с ростом температуры. Дальнейшую информацию можно получить из полевых зависимостей намагниченности (рис. 6). При $T = 5$ К зависимость намагниченности от поля нелинейна для обоих образцов. Однако небольшая величина намагниченности ((1.5–2) Гс·см³/г в поле 50 кЭ) свидетельствует о доминирующем характере антиферромагнитных взаимодействий. Спонтанная намагниченность мала. Ее величина не превышает 0.5 Гс·см³/г, что характерно для слабых ферромагнетиков или спиновых стекол. Однако коэрцитивные силы довольно резко различаются. Для бариевого соединения $H_C \approx 1600$ Э, тогда как для свинцового — около $H_C \approx 600$ Э. Это свидетельствует о различном механизме намагничивания этих соединений.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дипольное упорядочение в BiFeO_3 обусловлено относительным сдвигом ионов Bi^{3+} , Fe^{3+} и O^{2-} вдоль оси [001] в гексагональной установке. В отличие от ионов висмута ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} не образуют резко анизотропных химических связей. Поэтому при замещении ионов висмута на щелочноземельные ионы можно ожидать постепенного разрушения дальнего дипольного порядка вследствие образования локальных centrosymmetrical позиций, занятых щелочноземельными ионами. Каж-

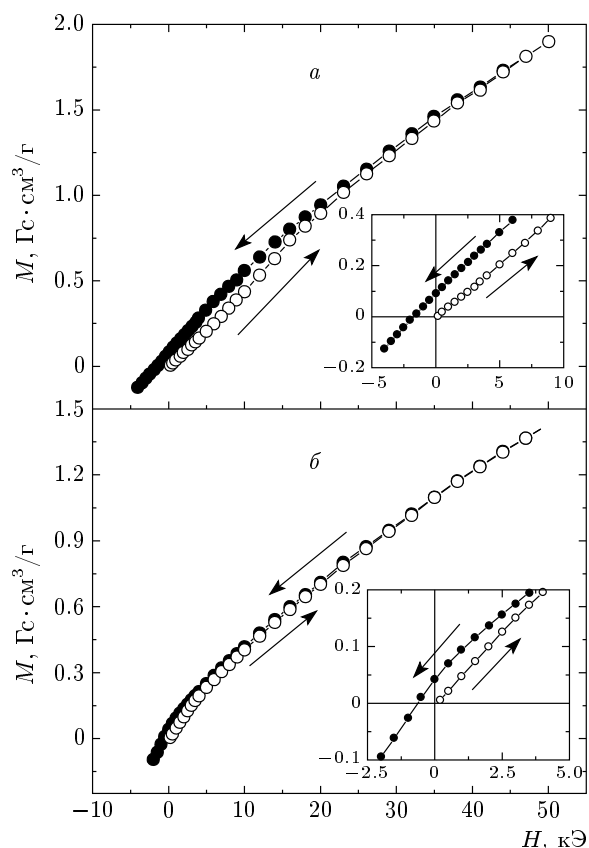


Рис. 6. Зависимости намагниченности от поля для соединений $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (а) и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (б) при $T = 5$ К. На вставках показано поведение намагниченности в малых магнитных полях

дый А-катион перовскита ABO_3 окружен ближайшими шестью соседями А-типа. Поэтому приблизительно при содержании щелочноземельного иона 15–25 % от общего количества А-мест дальний дипольный порядок должен разрушиться и система должна перейти в фазу с другим типом симметрии. Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} сильно различаются по величине ионного радиуса. В этом ряду радиус последовательно увеличивается от 1.31 Å (Ca^{2+}) до 1.65 Å (Ba^{2+}) для координационного числа 12 по кислороду. Вследствие размерного эффекта, возникающего при замещении этими ионами, должны возникать разного типа кристаллоструктурные искажения. В случае малых А-катионов в перовскитах часто возникают орторомбические искажения (пространственная группа $Pbnm$), тогда как в случае больших А-катионов ($A = \text{Ba}^{2+}$) система часто стремится принять кубическую симметрию (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). По-видимому, эта

общая тенденция справедлива и в случае систем $\text{BiFeO}_3\text{-A}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В случае замещения иона Bi^{3+} на ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} возникают орторомбические искажения, тогда как в случае $\text{A} = \text{Ba}^{2+}$ система стремится к кубической симметрии. Орторомбическая пространственная группа $Pbnm$ допускает существование слабого ферромагнетизма, но является центросимметричной и не допускает существования дальнего дипольного порядка. Поэтому свойства систем с $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} заметно отличаются от свойств систем с $\text{A} = \text{Ba}^{2+}$. В первых двух системах наблюдается появление существенной спонтанной намагниченности, тогда как в бариевой системе спонтанная намагниченность очень мала по сравнению с кальциевой и стронциевой.

Важной проблемой при интерпретации магнитных свойств мультиферроиков является фазовая однородность образца. Дело в том, что наличие небольших примесей гексаферритов бария, свинца, стронция или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (доли вес.%) может привести к ложной интерпретации магнитных свойств, так как эти вещества обладают очень большой спонтанной намагниченностью и с помощью рентгенофазового анализа могут быть не выявлены. В случае системы $\text{BiFeO}_3\text{-CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 3) ситуация довольно простая: гексаферрита кальция не существует, кроме того, коэрцитивная сила в этой системе слишком большая для гексаферритов. Сложнее понять происхождение очень малой спонтанной намагниченности, развивающейся в системе $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ по мере замещения ионов висмута на ионы свинца (рис. 4). При $x > 0.3$ искажения элементарной ячейки очень малы, симметрия элементарной ячейки точно не определена и ответственным за появление спонтанной намагниченности в принципе, может быть слабый ферромагнетизм. В этом случае неколлинеарность магнитных моментов очень мала, даже в случае кристаллоструктурной двухфазности образца. Однако для образцов свинцовой серии $x = 0.5$ и $x = 1$ найденная коэрцитивная сила характерна для крупнозернистых образцов гексаферрита свинца. Обращает на себя внимание резкое различие в магнитных свойствах двух одинаковых по В-подрешетке перовскитов $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 5 и 6). В $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ спин-стекольная компонента возникает при $T_f = 9$ К и значительно слабее выражена, чем в $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, в котором спин-стекольный переход происходит при $T_f = 25$ К. Коэрцитивные силы при $T = 5$ К сильно разнятся: в

$\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ имеем $H_C = 1650$ Э, тогда как в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ — $H_C = 600$ Э. В области T_N и вблизи комнатной температуры в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ наблюдалось аномальное поведение намагниченности, тогда как в $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ такое поведение полностью отсутствует, так же как отсутствует и спонтанная намагниченность выше T_f . Для $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ мессбауэровские измерения на ^{57}Fe выше T_N не выявили следов какого-либо магнитного упорядочения [21, 22]. Это означает, что относительная доля магнитоупорядоченного вещества очень мала и это вещество сильно магнитное. Таким веществом в системе Pb-Fe-O может быть гексаферрит свинца $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Мы предполагаем, что аномальные магнитные свойства $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ обусловлены именно этой примесью, причем структуры гексаферрита и перовскита могут сопрягаться путем образования полукогерентных границ. В этом случае системы будут связаны и намагниченность гексаферрита будет «чувствовать» фазовые превращения в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимо провести дальнейшие исследования, в частности, на образцах с различным содержанием свинца.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (гранты №№ Ф06-017, Ф07-120).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Michel, J. M. Moreau, G. D. Achenbaj et al., Sol. St. Comm. **7**, 701 (1969).
2. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, Sol. St. Phys. **15**, 4835 (1982).
3. I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. I. F. Dawid et al., Physica B **180-181**, 117 (1992).
4. C. Ederer and N. A. Spaldin, Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. **9**, 128 (2006).
5. M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
6. А. М. Кадомцева, А. К. Звездин, Ю. Ф. Попов и др., Письма в ЖЭТФ **79**, 705 (2004).
7. A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska et al., Acta Cryst. B **63**, 537 (2007).
8. В. А. Мурашев, Д. Н. Раков, И. С. Дубенко и др., Кристаллография **35**, 912 (1990).
9. Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin et al., Phys. Lett. A **158**, 491 (1991).

10. D. Lee, M. G. Kim, S. Ryu et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222903 (2005).
11. Sh.-T. Zhang, Yi Zhang, M.H. Lu et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162901 (2006).
12. G. L. Yuan, S. W. Or, J. M. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052905 (2006).
13. G. L. Yuan, S. W. Or, and H. L. W. Chan, *J. Appl. Phys.* **101**, 064101 (2007).
14. G. L. Yuan and S. W. Or, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062905 (2006).
15. D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel et al., *J. Appl. Phys.* **94**, 3313 (2003).
16. J. Cheng, Sh. Yu, J. Chen et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122911 (2006).
17. N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov et al., *Phys. Rev. B* **72**, 104434 (2005).
18. B. Ruetter, S. Zvyagin, A. P. Pyatakov et al., *Phys. Rev. B* **69**, 064114 (2004).
19. R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 033901 (2007).
20. Y. Yang, J.-M. Liu, H. B. Huang et al., *Phys. Rev. B* **70**, 132101 (2004).
21. J. T. Wang, C. Zhang, Z. X. Shen et al., *Ceram. Int.* **30**, 1627 (2004).
22. Y. Yang, S. T. Zhang, H. B. Huang et al., *Mater. Lett.* **59**, 1767 (2005).
23. X. S. Gao, X. Y. Chen, J. Vin et al., *Mater. Sci. Forum* **35**, 5421 (2000).
24. A. Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann et al., *J. Phys. Chem. Sol. B* **109**, 22967 (2005).
25. N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
26. A. R. Chakhmouradian, R. H. Mitchell, *J. Sol. St. Chem.* **138**, 272 (1998).
27. S. B. Majmuder, S. Bhattacharyya, and R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.* **99**, 024108 (2006).