

Кристаллоструктурные и магнитные фазовые превращения в системе $\text{BiFeO}_3\text{—CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© И.О. Троянчук, Н.В. Терешко, М.В. Бушинский

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 10 июня 2008 г.)

Исследованы кристаллическая структура и магнитные свойства системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$. Показано, что при $x \leq 0.15$ симметрия элементарной ячейки твердых растворов является ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$). Твердые растворы с $x \geq 0.3$ характеризуются орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа $Pbnm$). Ромбоэдрические составы являются антиферромагнитными, тогда как в орторомбических обнаружена небольшая спонтанная намагниченность за счет взаимодействия Дзялошинского–Мория. В $\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ионы Fe^{3+} и Nb^{5+} частично упорядочены, и элементарная ячейка описывается моноклинной пространственной группой $P2_1/n$. В интервале концентраций $0.15 < x < 0.3$ обнаружено двухфазное состояние ($R3c + Pbnm$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Ф08-112 и Ф07-120).

PACS: 68.05.cf, 75.50.Bb, 75.50.Dd, 75.60.Ej

1. Введение

BiFeO_3 является одним из немногих материалов, в которых магнитное и дипольное упорядочения происходят значительно выше комнатной температуры. Температура, при которой устанавливается магнитное упорядочение, равна $T_N = 640$ К [1]. Антиферромагнитное упорядочение — G -типа и циклоидально модулировано с периодом 620 \AA [2,3]. Следствием этой модуляции является отсутствие спонтанной намагниченности и линейного магнитоэлектрического эффекта [4–6]. BiFeO_3 характеризуется 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 электронной пары $6s^2$ иона висмута. Ион Bi^{3+} имеет валентную электронную конфигурацию $6s^2 p^0$, при этом $6s^2$ -электроны иона Bi^{3+} гибридизируются как с пустыми $6p^0$ -орбиталями Bi^{3+} , так и с заполненными $2p^6$ -электронами анионов O^{2-} , образуя ковалентные связи Bi—O , что ведет к структурному искажению и дипольному порядку.

Одним из наиболее известных способов получения образцов, в которых модулированная магнитная структура разрушена и, как полагают, слабый ферромагнетизм сосуществует с дипольным порядком, заключается в замещении ионов висмута редкоземельными ионами [8–12]. Однако большая концентрация редкоземельных ионов ведет к разрушению дипольного порядка вследствие концентрационного структурного фазового превращения в неполярную фазу. Сегнетоэлектрические свойства обнаружены в твердых растворах на основе $\text{BiFeO}_3\text{—PbTiO}_3$ [13–16]. В этой системе твердых растворов вблизи концентрации 30% PbTiO_3 находится морфотропная фазовая граница, где симметрия элементарной

ячейки меняется от ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) к тетрагональной, которая описывается полярной группой $P4mm$. Однако в этом случае для появления спонтанной намагниченности необходимо легирование редкоземельными ионами. Это обусловлено тем, что в группе $P4mm$ слабый ферромагнетизм запрещен.

Кроме BiFeO_3 есть другой интересный материал, $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, который, как предполагают, также является мультиферроиком при температурах выше комнатной [17–23]. 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 [17]. Причины появления спонтанной намагниченности при температуре выше $T_N \approx 150$ К остаются неясными. Интерпретация магнитных свойств мультиферроиков является сложной задачей, так как спонтанная намагниченность, как правило, очень мала и неясно, чем она обусловлена. Небольшое количество сильномагнитных примесей со структурой типа гексаферрита или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые трудно выявить при рентгенофазовом анализе, может сильно повлиять на магнитные свойства образцов.

В настоящей работе проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов в системе типа $\text{BiFeO}_3\text{—CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Показано, что появление спонтанной намагниченности строго коррелирует с типом кристаллоструктурных искажений элементарной ячейки.

2. Эксперимент

Система состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ была получена по обычной керамической технологии из простых оксидов и карбонатов, смешанных в стехиометрическом соотношении в планетарной мельнице

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2})\text{O}_3$ при комнатной температуре

x	$T_{\text{син}}, ^\circ\text{C}$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \text{deg}$	$V, \text{Å}^3$
0	1350	$R3c$	5.630			59.35	124.319
0.15	1000	$R3c$	5.605			59.50	123.096
0.15	1040	$R3c$	5.604			59.37	122.707
		$Pbnm$	5.517(3)	5.589(8)	7.866(4)		243.360
0.3	1050	$Pbnm$	5.488(4)	5.587(9)	7.841(4)		240.490
0.5	1100	$Pbnm$	5.475(3)	5.576(9)	7.812(8)		238.569
0.7	1180	$Pbnm$	5.463(9)	5.576(1)	7.792(6)		237.427
0.9	1180	$Pbnm$	5.452(7)	5.546(1)	7.761(4)		234.723
1	1350	$Pbnm$	5.439(6)	5.551(3)	7.751(3)		234.065
1	1350	$P2_1/n$	5.439(8)	5.551(3)	7.751(5)	90.007(5)	234.078

фирмы RETSCH. Образцы помещались в разогретую печь и после синтеза в течение часа вынимались из горячей печи. Температура синтеза повышалась с ростом содержания ниобия. BiFeO_3 получен при 870°C , $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ — при 1170°C , тогда как $\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ — при 1350°C . Образцы состава $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ получены при 920°C . Поверхностный слой образцов после синтеза удалялся. Это обусловлено тем, что висмут является летучим компонентом, что может привести к нарушению соотношения между катионами. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Расчет кристаллической структуры выполнялся с помощью программы FullProf. Измерения магнитных свойств осуществлены на СКВИД-магнитометре MPMS-5 и вибрационном магнитометре Q-2001.

3. Результаты и обсуждение

Соединение BiFeO_3 кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R3c$. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ представлены в табл. 1. 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 $R3c$. Состав $x = 0.15$ можно получить в различном фазовом состоянии в зависимости от температуры синтеза. Синтез при температуре 1000°C ведет к образованию однофазного состава с ромбоэдрической структурой (пространственная группа $R3c$). Однако если образец получен при 1040°C , то на рентгенограмме 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. Профиль рентгенограммы удалось хорошо описать только в предположении, что образец состоит из двух кристаллоструктурных фаз: ромбоэдрической (пространственная группа $R3c$) и орторомбической (пространственная

группа $Pbnm$). Образец состава $x = 0.2$ в однофазном состоянии получить не удалось. Если синтез проводился при температуре до 1050°C , образцы состояли из двух перовскитных фаз: орторомбической $Pbnm$ и ромбоэдрической $R3c$. При повышении температуры выше 1050°C количество ромбоэдрической фазы уменьшалось, а количество орторомбической увеличивалось, но при этом появлялись фазы на основе висмута и железа. Образец состава $x = 0.3$ можно получить практически однофазным при температуре синтеза 1050°C . Его элементарная ячейка хорошо описывается пространственной группой $Pbnm$. Отметим, что эта пространственная группа характерна для многих перовскитов типа LaMnO_3 или LaFeO_3 . Используя эту пространственную группу, можно описать элементарную ячейку составов вплоть до $x = 1$. Рассчитанный по методу Ритвельда и экспериментальный профили рентгенограммы состава $x = 0.7$ представлены на рис. 1. Рассчитанные координаты ионов приведены в табл. 2, а

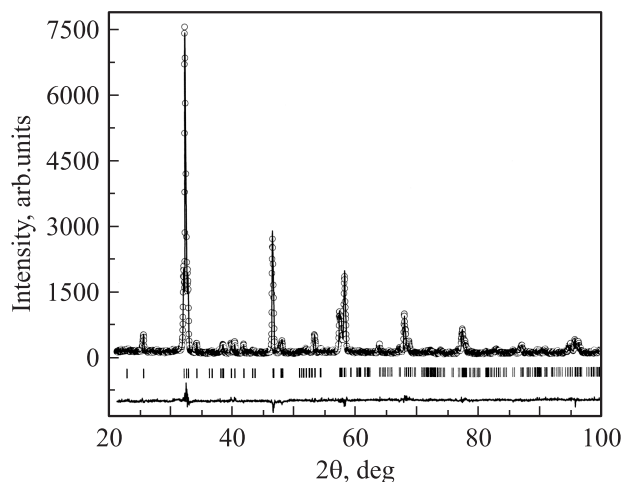


Рис. 1. Рассчитанный (сплошная линия) и экспериментальный (точки) профили рентгенограммы состава $\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$. Кривая в нижней части рисунка соответствует разности между наблюдаемыми и вычисленными значениями. Положения брэгговских рефлексов для кристаллической структуры представлены вертикальными метками.

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры B_{iso} для составов $\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ и $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ при комнатной температуре, уточненные методом Ритвельда

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3^*$					
Bi/Ca	4c	-0.0049	0.4535	0.2500	3.03(6)
Fe/Nb	4a	0	0	0	1.24(5)
O1	4c	0.0880	0.0249	0.2500	0.9(3)
O2	8d	0.7077	0.2048	0.0423	1.2(2)
$\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6^{**}$					
Ca	4c	0.5047	0.5425	0.2532	1.8700
Fe1	2c	0	0.5	0	1.46
Nb1	2c	0	0.5	0	1.46
Fe2	2d	0.5	0	0	1.46
Nb2	2d	0.5	0	0	1.46
O1	4e	0.2040	0.2070	-0.0520	2.5
O2	4e	0.3090	0.6960	-0.0250	2.3
O3	4e	0.4124	0.9713	0.2500	1.5

* Пространственная группа $Pbnm$, $a = 5.463(9) \text{Å}$, $b = 5.576(1) \text{Å}$, $c = 7.792(6) \text{Å}$, $V = 237.427 \text{Å}^3$. Факторы достоверности: $\chi^2 = 2.20$, $R_{\text{wp}} = 10.5\%$, $R_p = 7.89\%$.

** Пространственная группа $P2_1/n$, $a = 5.439(8) \text{Å}$, $b = 5.551(3) \text{Å}$, $c = 7.751(5) \text{Å}$, $\beta = 90.007(5) \text{deg}$, $V = 234.078 \text{Å}^3$. Факторы достоверности: $\chi^2 = 2.31$, $R_{\text{wp}} = 7.73\%$, $R_p = 11.1\%$.

некоторые характерные длины и углы связей — в табл. 3. Из таблиц видно, что октаэдр $(\text{Fe/Nb})\text{--O}_6$ практически не искажен, тогда как углы связей сильно отличаются от идеального значения для кубического провскита — 180° .

Некоторые рефлексы на рентгенограмме состава $\text{CaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ не удалось достаточно точно описать, используя пространственную группу $Pbnm$. Возможно, это обусловлено тем, что ионы железа и ниобия упорядочены. В указанном случае формулу этого соединения более корректно записать в виде $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$. Следует отметить, что в работе [24] также было предположено, что ионы железа и ниобия в $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ частично упорядочены. Элементарная ячейка этого соединения значительно лучше описывается моноклинной пространственной группой $P2_1/n$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.439(8) \text{Å}$, $b = 5.551(3) \text{Å}$, $c = 7.751(5) \text{Å}$, $\beta = 90.007(5) \text{deg}$. Угол β остается практически рав-

ным 90° , что характерно для орторомбической симметрии. Рассчитанный по методу Ритвельда и экспериментальный профили рентгенограммы представлены на рис. 2. Вставка показывает интенсивность характерных рефлексов в зависимости от степени упорядочения ионов железа и ниобия. Рассчитанные длины связей в октаэдрах и характерные углы наклона октаэдров представлены в табл. 3. Октаэдры $(\text{Fe/Nb})\text{O}_6$ как для $\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$, так и для $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$ практически не искажены. Искажение элементарной ячейки обусловлено поворотами октаэдров.

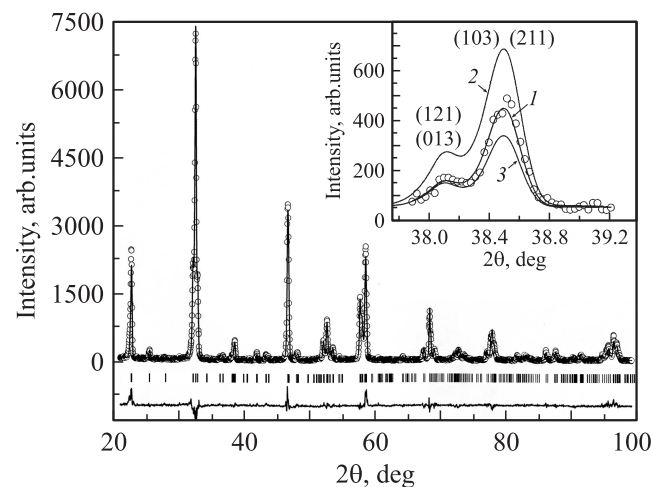


Рис. 2. Рассчитанный (сплошная линия) и экспериментальный (точки) профили рентгенограммы состава $\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$. Кривая в нижней части рисунка соответствует разности между наблюдаемыми и вычисленными значениями. Положения брэгговских рефлексов для кристаллической структуры представлены вертикальными метками. На вставке показана интенсивность рефлексов (121) (103), рассчитанная в случае полного упорядочения ионов железа и ниобия (2) и в случае полного беспорядка (3), а также наблюдаемый (кружки) и рассчитанный в случае частичного упорядочения (1) профили.

Структура $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ близка к кубической. Дифракционные пики на рентгенограмме уширены, что, возможно, обусловлено тем, что истинная симметрия не является кубической. Однако для точного опреде-

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) и углы связей (deg)

$\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$		$\text{Ca}_2\text{FeNbO}_6$	
(Fe/Nb)—O1	2.011(3)	(Fe1/Nb1)—O1	2.01(2)
(Fe/Nb)—O2	1.991(9)	(Fe1/Nb1)—O2	2.01(2)
(Fe/Nb)—O2	2.026(9)	(Fe1/Nb1)—O3	2.00(3)
(Fe/Nb)—O1—(Fe/Nb)	151.19(11)	(Fe2/Nb2)—O1	2.02(3)
(Fe/Nb)—O2—(Fe/Nb)	152.7(4)	(Fe2/Nb2)—O2	1.99(2)
		(Fe2/Nb2)—O3	2.00(3)
		(Fe1/Nb1)—O1—(Fe2/Nb2)	149.4(11)
		(Fe1/Nb1)—O2—(Fe2/Nb2)	152.3(9)
		(Fe1/Nb1)—O3—(Fe2/Nb2)	150.9(12)

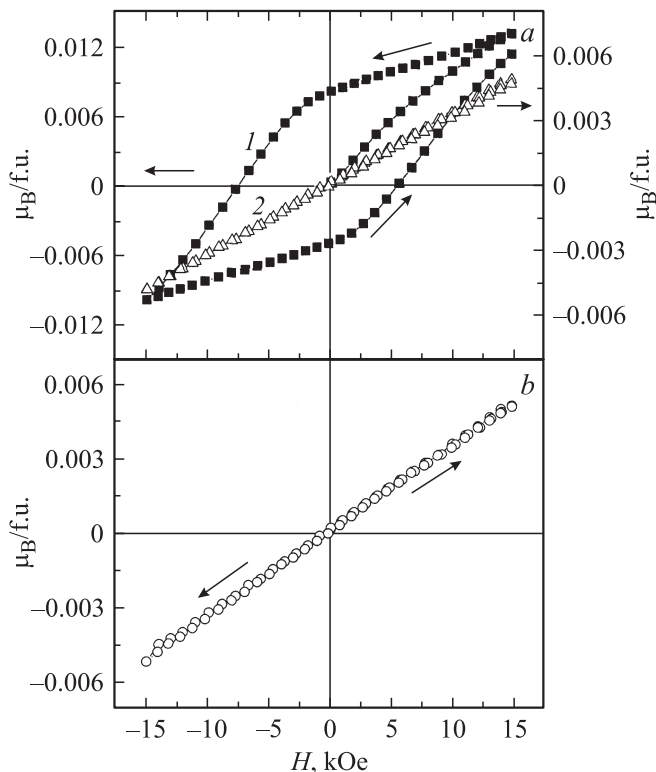


Рис. 3. Частные петли магнитного гистерезиса при $T = 5$ К. *a* — для $\text{Bi}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ (1) и $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ (2), *b* — для BiFeO_3 .

ления типа искажения элементарной ячейки необходимы рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения.

Составы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_3$ в интервале ромбоэдрических искажений при $x < 0.15$ характеризовались линейной зависимостью намагниченности от поля. При концентрационном переходе от ромбоэдрической к орторомбической фазе в этой системе наблюдалось появление намагниченности. На рис. 3 представлены результаты измерения магнитного гистерезиса состава $x = 0.3$ при 5 К. Этот состав является магнито жестким материалом, коэрцитивная сила составляет не менее 7 кОе. Внешнее магнитное поле величиной 15 кОе оказывается малым для того, чтобы полностью перемагнитить образец. Величина спонтанной намагниченности — не менее $0.015 \mu_B/\text{f.u.}$, что характерно для поликристаллических образцов слабых ферромагнетиков типа ортоферритов (YFeO_3). Для состава $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ спонтанной намагниченности не выявлено.

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+} не образуют резко анизотропных химических связей. Поэтому при замещении ионов висмута щелочно-земельными ионами можно ожидать постепенного разрушения дальнего дипольного порядка вследствие образования высокосимметричных позиций, занятых щелочно-земельными ионами. Каждый А-катион

перовскита ABO_3 окружен ближайшими шестью соседями А-типа. Поэтому приблизительно при 15–20% содержания щелочно-земельного иона от общего количества А-позиций дальний дипольный порядок должен разрушиться и система перейдет в фазу с другим типом симметрии. Ионы Ca^{2+} , Pb^{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 при замещении этими ионами должны возникать разного рода кристаллоструктурные искажения. В случае малых А-катионов ($A = \text{Ca}^{2+}$) в перовскитах часто возникает орторомбические искажения (пространственная группа $Pbnm$), тогда как в случае больших А-катионов ($A = \text{Pb}^{2+}$, Ba^{2+}) система часто стремится принять кубическую симметрию (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). По-видимому, эта общая тенденция справедлива и в случае систем $\text{BiFeO}_3 - A(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}$). При замещении иона Bi^{3+} ионами Ca^{2+} возникают орторомбические искажения, тогда как в случае $A = \text{Pb}^{2+}$ система стремится к кубической симметрии. Орторомбическая пространственная группа $Pbnm$ допускает существование слабого ферромагнетизма, но является центросимметричной и не допускает существования дальнего дипольного порядка. Поэтому магнитные свойства системы с $A = \text{Ca}^{2+}$ резко отличаются от свойств системы с $A = \text{Pb}^{2+}$. В кальциевой системе наблюдается появление небольшой спонтанной намагниченности за счет взаимодействия Дзялошинского–Мория, приводящего к малому наклону магнитных подрешеток. Это явление запрещено в магнетиках с кубической симметрией. В интервале концентраций $0.15 < x < 0.3$ спонтанная намагниченность и спонтанная поляризация сосуществуют. Однако материалы в этом концентрационном материале являются композиционными, так как состоят из фаз с разной симметрией элементарной ячейки.

Список литературы

- [1] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun.* **7**, 701 (1969).
- [2] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
- [3] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Physica B* **180–181**, 117 (1992).
- [4] C. Ederer, N.A. Spaldin. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9**, 128 (2006).
- [5] M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R 123 (2005).
- [6] А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Г.П. Воробьев. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 705 (2004).
- [7] A. Palewicz, R. Przenioslo, I. Sosnowska, A.W. Hewat. *Acta Cryst. B* **63**, 537 (2007).
- [8] D. Lee, M.G. Kim, S. Ryu, H.M. Jang, S.G. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222 903 (2005).
- [9] Sh.-T. Zhang, Yi Zhang, M.H. Lu, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, Y.-Y. Zhu, N.-B. Ming, X.Q. Pan. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162 901 (2006).

- [10] G.L. Yuan, S.W. Or, J.M. Liu, Z.G. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052 905 (2006).
- [11] G.L. Yuan, S.W. Or, H.L.W. Chan. *J. Appl. Phys.* **101**, 064 101 (2007).
- [12] G.L. Yuan, S.W. Or. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062 905 (2006).
- [13] D.I. Woodward, I.M. Reaney, R.E. Eitel, C.A. Randall. *J. Appl. Phys.* **94**, 3313 (2003).
- [14] J. Cheng, Sh. Yu, J. Chen, Z. Meng, L.E. Cross. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122 911 (2006).
- [15] N. Wang, J. Cheng, A. Pyatakov, A.K. Zvezdin, J.F. Li, L.E. Cross, D. Viehland. *Phys. Rev. B* **72**, 104 434 (2005).
- [16] B. Ruetter, S. Zvyagin, A.P. Pyatakov, A. Bush, J.F. Li, V.I. Belotelov, A.K. Zvezdin, D. Viehland. *Phys. Rev. B* **69**, 064 114 (2004).
- [17] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, J. Krzystek. *J. Appl. Phys.* **101**, 033 901 (2007).
- [18] Y. Yang, J.-M. Liu, H.B. Huang, W.Q. Zou, P. Bao, Z.G. Liu. *Phys. Rev. B* **70**, 132 101 (2004).
- [19] J.T. Wang, C. Zhang, Z.X. Shen, Y. Feng. *Ceram. Int.* **30**, 1627 (2004).
- [20] Y. Yang, S.T. Zhang, H.B. Huang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, J.-M. Liu. *Mater. Lett.* **59**, 1767 (2005).
- [21] X.S. Gao, X.Y. Chen, J. Vin, J. Wu, Z.G. Liu, M. Wang. *J. Mater. Sci.* **35**, 5421 (2000).
- [22] A. Falqui, N. Lampis, A. Geddo-Lehmann, G. Pinna. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22 967 (2005).
- [23] N. Rama, J.B. Philipp, M. Opel, K. Chandrasekaran. *J. Appl. Phys.* **95**, 7528 (2004).
- [24] A.R. Chakhmouradian, R.H. Mitchell. *J. Solid State Chem.* **138**, 272 (1998).