

04,06

# Кристаллическая структура и диэлектрические свойства слоистых перовскитоподобных твердых растворов $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$ ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) с высокой температурой Кюри

© С.В. Зубков, В.Г. Власенко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: svzubkov61@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2017 г.)

Исследованы структурные и электрофизические характеристики ряда твердых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ). По данным порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все соединения являются однофазными, имеющими структуру двухслойных фаз Ауривиллиуса ( $m = 2$ ) с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа  $A2_1am$ ). Получены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  соединений, из которых обнаружено, что температура Кюри  $T_C$  перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  линейно растет с увеличением параметра замещения  $x$ , достигая значения  $T_C = 965^\circ\text{C}$ .

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45224.133

## 1. Введение

Фазы Ауривиллиуса (ФА) [1–4] представляют собой большое семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, химический состав которых описывается общей формулой  $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ . Кристаллическое строение ФА представляет собой чередующиеся слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ , между которыми находятся  $m$  перовскитоподобных слоев  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ , где позиции  $A$  занимают ионы с большими радиусами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  (лантаниды)), позиции  $B$  внутри кислородных октаэдров занимают ионы с малыми радиусами ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ).

Слоистые перовскитоподобные соединения оксидов висмута семейства ФА являются перспективными бесвинцовыми материалами для применения в пьезоэлектрических устройствах, особенно при высоких температурах и высоких частотах. В дополнение к высокой температуре Кюри, они демонстрируют низкие температурные коэффициенты диэлектрических и пьезоэлектрических потерь, низкую скорость старения [5,6]. В последние годы получению и исследованию новых ФА было уделено больше внимания [7–11]. Такие ФА, как  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN),  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi),  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBTa),  $\text{La}_{0.75}\text{Bi}_{3.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) и другие, были признаны отличными материалами для энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти с малым временем доступа (FeRAM) [12–16].  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTNO) с  $m = 2$ , который состоит из  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  слоев, между которыми вставлены  $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$  слои [17], является перспективным для изготовления высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков из-за их очень высокой температуры Кюри  $T_C$  ( $914^\circ\text{C}$ ) [11], несмотря на то что пьезомодуль BTNO керамики является довольно низким ( $d_{33} < 7 \text{ pC/N}$ ) [18].

Было показано на многочисленных примерах [19–31], что замены атомов как в  $A$ , так и в  $B$ -позициях кристал-

лической решетки ФА приводят к изменениям структуры, диэлектрических свойств и значительно влияет на поляризационные процессы в этих соединениях.

В настоящей работе проведен синтез и исследование кристаллической решетки, диэлектрических и электрофизических характеристик ряда новых твердых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ), в которых меняется соотношение между количеством ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , входящими в положение  $A$ . Ионный радиус  $\text{Y}^{3+}$  значительно меньше ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$ , что должно приводить к значительным искажениям кристаллической структуры полученных твердых растворов замещения и сказаться на их диэлектрических характеристиках и величине температуры Кюри  $T_C$ .

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы твердых растворов слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) были синтезированы путем твердофазной реакции соответствующих оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . После взвешивания и предварительного измельчения исходных соединений проводился синтез при температуре  $825^\circ\text{C}$  (6 h), затем повторное измельчение, прессование таблеток диаметром 10 mm и толщиной 1–1.5 mm и окончательный обжиг при температуре  $1040^\circ\text{C}$  (4 h).

Рентгеновские дифракционные спектры порошка получены на дифрактометре ДРОН-3М с приставкой для порошковой дифракции ГП-13 и рентгеновской трубкой БСВ21-Сu.  $\text{CuK}_{\alpha_1, \alpha_2}$ -излучение выделялось из общего спектра с помощью Ni-фильтра. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в интервале  $2\theta$ -углов от 6 до  $60^\circ$  с шагом  $0.04^\circ$  и экспозицией 4 s. Анализ профиля

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$ , толеранс-фактор  $t$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon/\varepsilon_0$  на частоте 100 kHz, температура Кюри  $T_C$ , энергии активации  $E_a$  в различных температурных областях

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$t$	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$T_C, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{eV}$
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	5.433(9)	5.394(1)	25.09(9)	735.6(7)	0.9657	321	921	1.58/0.07
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$	5.438(4)	5.406(9)	24.52(7)	720.2(7)	0.9615	1308	943	0.735/0.02
$\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$	5.448(0)	5.420(5)	24.41(5)	713.0(5)	0.9574	1350	951	0.74/0.02
$\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$	5.465(2)	5.446(9)	24.02(6)	693.9(0)	0.9533	700	965	0.72/0.07

**Таблица 2.** Объем элементарной ячейки —  $V$ ,  $a_T$  — параметр тетрагонального периода,  $c'$  — высота октаэдра вдоль оси  $c$ ,  $\delta c'$  — отклонение ячейки от кубической формы,  $\delta b$  — ромбическое искажение,  $(V - V_x)/V_x$  — относительное изменение объема элементарной ячейки,  $c_0$  — толщина висмут-кислородного слоя

Соединение	$V, \text{Å}^3$	$a_T, \text{Å}$	$c', \text{Å}$	$\delta c', \%$	$\delta b, \%$	$(V - V_x)/V_x, \%$	$c_0, \text{Å}$
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	735.6(7)	3.828	3.765	-1.65	0.732	0.0	5.018
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$	720.2(7)	3.834	3.678	-4.069	0.58	2.09	4.904
$\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$	713.0(5)	3.842	3.662	-4.685	0.51	3.07	4.882
$\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$	693.9(0)	3.858	3.603	-6.6	0.33	5.68	4.804

спектра с нахождением положений линий и их индентификация ( $hkl$ ) в соответствии с выбранной моделью элементарной ячейки был проведен при помощи программы PCW-2.4 [32].

Для проведения электрических измерений на плоские поверхности керамических образцов наносились Ag-Pd электроды. Измерения проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 в частотном интервале 100 kHz–1 MHz в области температур от комнатной до 990°C.

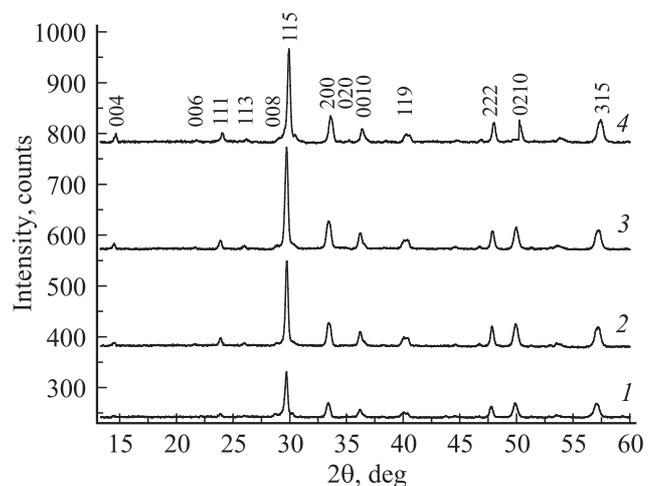
### 3. Результаты и обсуждение

Определение кристаллической структуры ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) проведено методом рентгеновской порошковой дифракции. Дифрактограммы всех соединений соответствуют одной фазе ФА с  $m = 2$  (рис. 1). Определено, что все полученные ФА кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой элементарной ячейки  $A2_1am$  (36). В табл. 1 представлены параметры элементарных ячеек и их объем, рассчитанный толеранс-фактор  $t$ , максимальные значения относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  на частоте 100 kHz, температура Кюри  $T_C$  и энергии активации  $E_a$ .

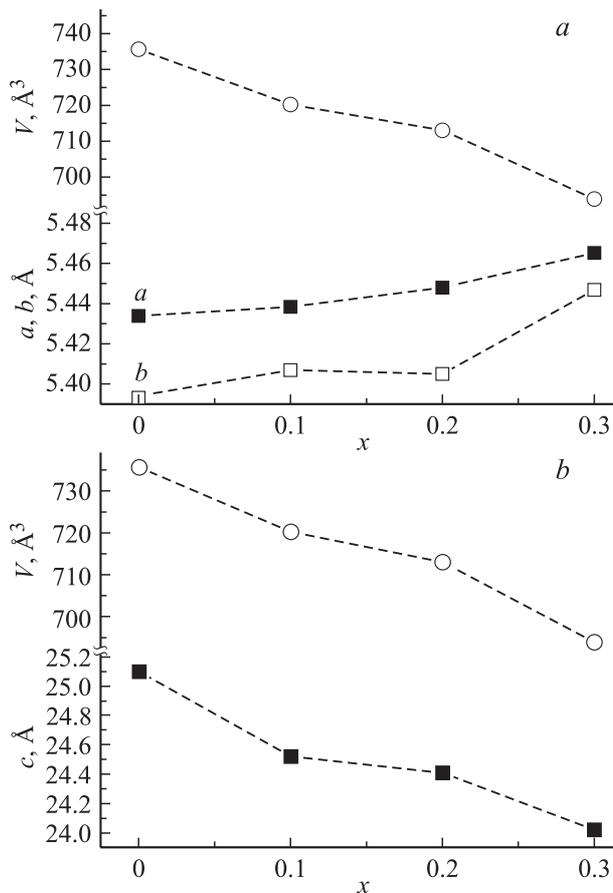
Как видно из табл. 1 объем элементарной ячейки в указанном ряду твердых растворов уменьшается более чем на 5% при увеличении  $x$  до 0.3 и имеет линейный характер (рис. 2). Это связано с различием значений радиусов ионов в позициях А перовскитоподобных слоев, где ионы  $\text{Bi}^{3+}$  замещаются на ионы меньшего радиуса  $\text{Y}^{3+}$  ( $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.38 \text{Å}$ ,  $R_{\text{Y}^{3+}} = 1.1 \text{Å}$  [33]). Можно отметить, что уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением  $x$  обусловлено значительным уменьшением параметра  $c$  вдоль кристаллографического направления  $[001]$ , тогда как параметры  $a, b$  при этом растут.

Изменения параметров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) со структурой ФА носит линейный характер в соответствии с законом Vegard (рис. 2).

Одними из параметров, характеризующих различную степень искажения кислородных октаэдров перовскитного слоя, могут служить полученные значения ромбической  $\Delta b = (b - a)/a$  и тетрагональной  $\Delta c = (c' - a_T)/a_T$  деформаций (где  $a_T = (a + b)/a$  — средняя величина тетрагонального периода,  $c' = 3c/(8 + 6m)$  — средняя толщина одинарного перовскитного слоя) (табл. 2) [4]. Как видно из данных табл. 2 при изменении значения параметра  $x$  от 0 до 0.3 в ФА наблюдается существенное уменьшение ромбического искажения псевдоперовскитной ячейки по сравнению с недопированным  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ . Для всего ряда ФА происходит увеличение



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков: 1 —  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , 2 —  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$ , 3 —  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ , 4 —  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNb}_3\text{O}$ .



**Рис. 2.** Зависимости параметров элементарной ячейки в твердых растворах  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от параметра  $x$ .

толеранс-фактора  $t$ , обусловленное уменьшением количества ионов  $\text{Bi}^{3+}$  с наибольшим ионным радиусом, тогда как средняя величина тетрагонального периода  $a_T$  и средняя толщина одинарного перовскитного

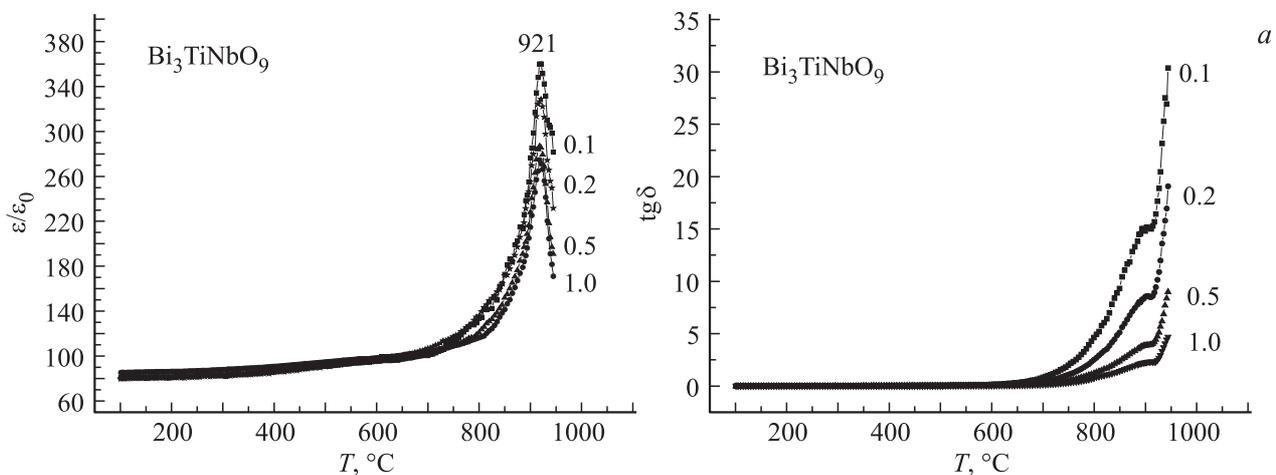
слоя систематически уменьшается. Для ФА в интервале  $x = 0-0.3$  тетрагональное искажение изменяется мало, октаэдры находятся в сжатом состоянии вдоль оси  $c$  в псевдоперовскитных слоях.

Проведены измерения относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) на частотах 100–1000 kHz (рис. 3,  $a-d$ ). Все кривые температурных зависимостей диэлектрической проницаемости имеют острые максимумы, положение которых ассоциируется со значением температуры Кюри для этих соединений. Соответственно, при температурах Кюри на кривых диэлектрических потерь проявляются явные минимумы. Частотной зависимости положения максимума диэлектрической проницаемости не наблюдается для всех ФА, указывая на отсутствие релаксорных свойств в этих соединениях.

Максимальное значение температуры Кюри  $T_C \approx 965^\circ\text{C}$  получено для состава  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNbO}_9$ . Наряду с увеличением параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и ее объема  $V$  и уменьшением параметра  $c$ , линейно уменьшается температура Кюри  $T_C$  в исследованных ФА. Такая зависимость напрямую связана с корреляцией между толеранс-фактором и значением температуры  $T_C$ , характерной для ФА [19,21]. Толеранс-фактор  $t$  был введен Гольдшмидтом [34] как параметр, определяющий ионную упаковку в кубических ячейках

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

где  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы катионов в позициях  $A$  и  $B$  соответственно,  $R_O$  — радиус иона кислорода. В дальнейшем это правило было использовано и для определения устойчивости перовскитоподобных слоев ФА  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$ . При расчете  $t$  в настоящей работе были взяты значения ионных радиусов по Шеннону ( $\text{O}^{2-}$  (КЧ = 6)  $R_O = 1.40 \text{\AA}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  (КЧ = 12)



**Рис. 3.** Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и потерь  $\text{tg } \delta$  для ФА  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) при 0.1–1.0 MHz: (a) —  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , (b) —  $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiNbO}_9$ , (c) —  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ , (d) —  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNbO}_9$ .

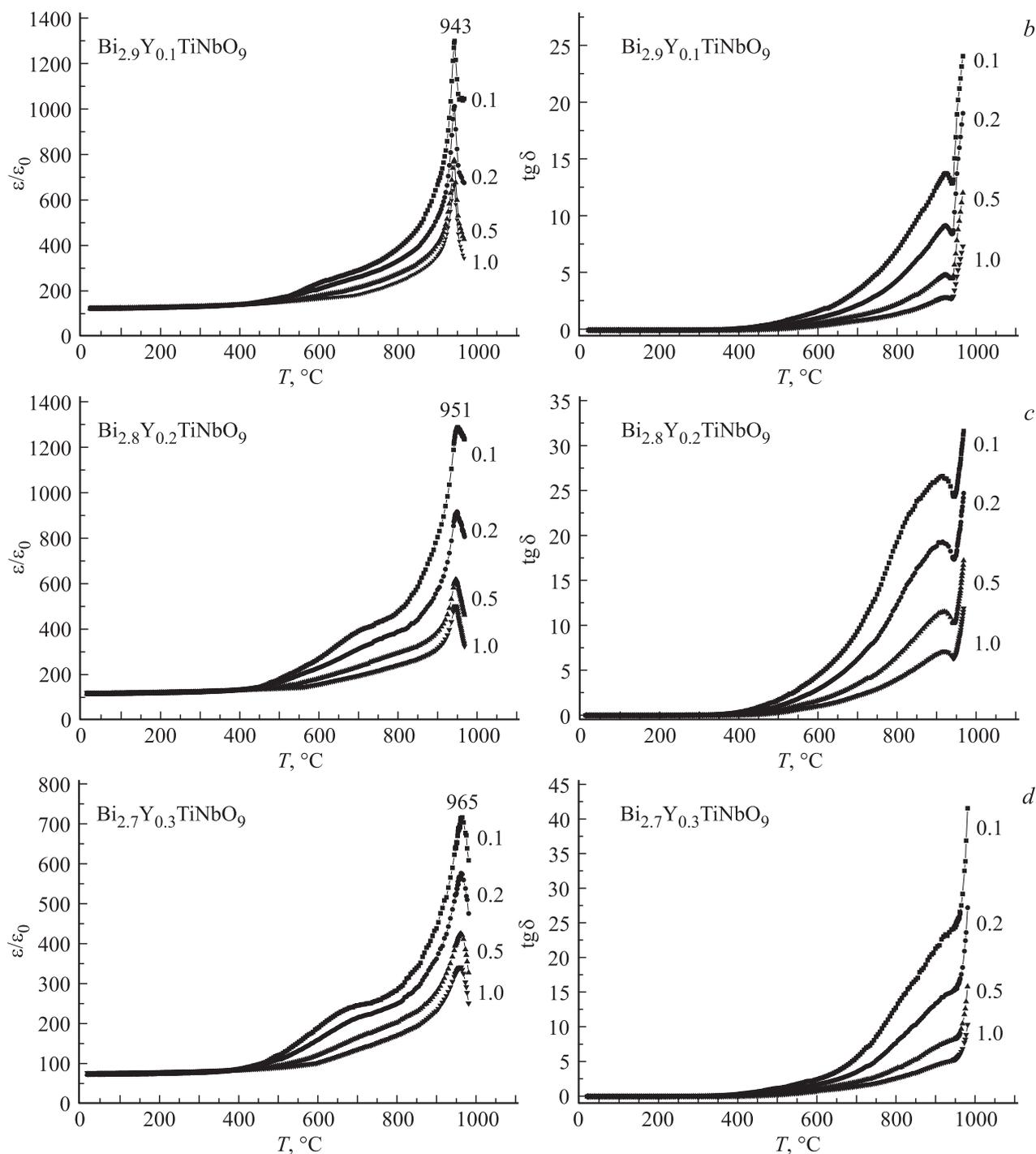
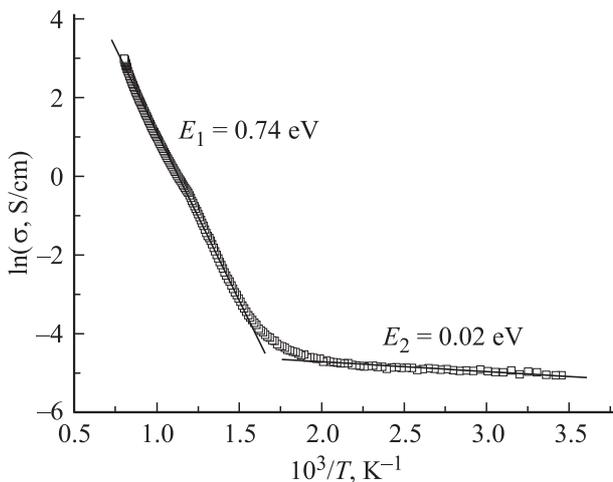


Рис. 3 (продолжение).

$R_{\text{Bi}}^{3+} = 1.38 \text{ \AA}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  (КЧ = 12)  $R_{\text{Y}}^{3+} = 1.1 \text{ \AA}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  (КЧ = 6)  $R_{\text{Nb}} = 0.64 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  (КЧ = 6)  $R_{\text{Ti}}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ . Ионные радиусы  $R_{\text{Bi}}^{3+}$  и  $R_{\text{Y}}^{3+}$  для координации с КЧ = 12 у Шеннона [33] не приводятся и были определены по зависимости их ионных радиусов от координационных чисел, экстраполированных в область высоких значений. Как видно из данных табл. 1 для членов ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) существует близкая к линейной зависимость  $T_C$  от рассчитанных

значений  $t$  толеранс-факторов, что позволяет прогнозировать ее значение для других значений  $x$ .

Температурные зависимости тангенса потерь  $\text{tg } \delta$  (рис. 3) показывают резкий рост диэлектрических потерь при высоких температурах ( $> 650^\circ\text{C}$ ) для  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  и при меньших температурах ( $> 350^\circ\text{C}$ ) для ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ). Это обусловлено большим количеством носителей заряда, концентрация которых резко возрастает при высоких температурах за



**Рис. 4.** Зависимость  $\ln \sigma_0$  от  $1000/T$  для образца  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ .

счет образования кислородных вакансий. Однако при рассмотрении величины  $\text{tg } \delta$  для различных ФА при фиксированной температуре, например  $T_C$ , обнаружено, что они различаются в несколько раз, указывая на существенно различную степень дефектности кристаллической структуры ФА.

Получены значения энергии активации носителей заряда  $E_a$  в  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) приведены в табл. 1 для низко- и высокотемпературных областей. Типичная зависимость  $\ln \sigma$  от  $1000/T$ , где  $\sigma$  — удельная проводимость, по которой определялись значения  $E_a$ , показана на рис. 4 для ФА  $\text{Bi}_{2.8}\text{Y}_{0.2}\text{TiNbO}_9$ .

Из рис. 4 хорошо видно, что существуют две температурные области, в которых  $E_a$  имеет существенно различные значения. Это обусловлено тем, что в высокотемпературной области основными носителями заряда в ФА являются собственные дефекты, образование которых требует больших значений активационной энергии. В области низких температур энергия активации  $E_a$  определяется в основном примесными дефектами, имеющими значительно меньшие значения. Необходимо отметить, что значения  $E_a$  для  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  в области высоких температур в 2 раза выше, чем для всех членов ряда  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ), тогда как в области низких температур их значения сопоставимы.

#### 4. Заключение

Синтезирована новая серия слоистых перовскитоподобных оксидов  $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{TiNbO}_9$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ ). Рентгеноструктурные исследования показали, что все соединения однофазны и имеют структуру типа фаз Ауривиллиуса с орторомбическими элементарными ячейками (пр. гр.  $A2_1am$ ). Проведены измерения диэлектрической проницаемости до температур  $980^\circ\text{C}$ . Найденные значения температуры Кюри  $T_C$  возрастают

от  $921^\circ\text{C}$  ( $x = 0.0$ ) до  $965^\circ\text{C}$  (для  $x = 0.3$ ), и близки к линейной зависимости от параметра  $x$ . Полученное значение  $T_C = 965^\circ\text{C}$  для  $\text{Bi}_{2.7}\text{Y}_{0.3}\text{TiNbO}_9$  является одним из наивысших, обнаруженных для перовскитоподобных висмут-титановых оксидов ФА.

#### Список литературы

- [1] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **1**, 463 (1949).
- [2] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **58**, 499 (1949).
- [3] B. Aurivillius. Arkiv. Kemi. **37**, 512 (1950).
- [4] В.А. Исупов. Журн. неорган. химии **39**, 731 (1994).
- [5] E.C. Subbarao. J. Phys. Chem. Solids **23**, 665 (1962).
- [6] T. Takenaka, K. Sakata. J. Appl. Phys. **55**, 1092 (1984).
- [7] И.А. Зарубин, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев. Неорган. материалы **45** (5), 612 (2009).
- [8] В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, И.А. Зарубин, Е.В. Власенко. ФТТ **52** (4), 693 (2010).
- [9] Z.G. Gai, M.L. Zhao, W.B. Su, C.L. Wang, J. Liu, J.L. Zhang. J. Electroceramics **31**, 143 (2013).
- [10] M.A. Bekhtin, A.A. Bush, K.E. Kamentsev, A.G. Segalla. Inorg. Mater. **52**, 557 (2016).
- [11] Z. Zhang, H. Yan, X. Dong, Y. Wang. Mater. Res. Bull. **38**, 241 (2003).
- [12] A. Ando, M. Kimura, Y. Sakabe. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 520 (2003).
- [13] R.Z. Hou, X.M. Chen. J. Mater. Res. **20**, 2354 (2005).
- [14] R.Z. Hou, X.M. Chen. Solid State Commun. **130**, 469 (2004).
- [15] Y. Noguchi, I. Miwa, Y. Goshima, M. Miyayama. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1259 (2000).
- [16] Y. Yao, C. Song, P. Bao, D. Su, D.X. Lu. J. Appl. Phys. **95**, 3126 (2004).
- [17] R.W. Wolfe, R.E. Newnham, D.K. Smith. Ferroelectrics **3**, 11971 (2004).
- [18] A. Moure, L. Pardo, C. Alemany. J. Eur. Ceram. **21**, 1399 (2001).
- [19] В.Г. Власенко, С.В. Зубков, В.А. Шуваева. ФТТ **57** (5), 886 (2015).
- [20] Z.Y. Zhou, X.L. Dong, H. Chen, H.X. Yan. J. Am. Ceram. Soc. **89**, 1756 (2006).
- [21] С.В. Зубков, В.Г. Власенко, В.А. Шуваева, С.И. Шевцова. ФТТ **58** (1), 44 (2016).
- [22] Z.X. Cheng, X.L. Wang. Appl. Phys. Lett. **90**, 222902 (2007).
- [23] R. Aoyagi, H. Takeda, S. Okamura, T. Shiosaki. Mater. Res. Bull. **38**, 25 (2003).
- [24] H.X. Yan, C.G. Li, J.G. Zhou. Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 6501 (2001).
- [25] Z.X. Cheng, X.L. Wang. Appl. Phys. Lett. **89**, 2221918 (2006).
- [26] Z.G. Gai, J.F. Wang. Appl. Phys. Lett. **90**, 052911 (2007).
- [27] S.J. Zhang. Solid State Commun. **140**, 154 (2006).
- [28] Z.X. Cheng, X.L. Wang. J. Phys. D **43**, 242001 (2010).
- [29] M. Matsushita, R. Aoyagi, H. Takeda. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7164 (2004).
- [30] R. Aoyagi, S. Inai, Y. Hiruma, T. Takenaka. Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 7055 (2005).
- [31] Z.X. Cheng, X.L. Wang. J. Appl. Phys. **107**, 084105 (2010).
- [32] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany (1999).
- [33] R.D. Shannon. Acta Cryst. **32**, 75 (1976).
- [34] V.M. Goldschmidt. Geochimica Veterlun. Norske Videnkap, Oslo (1927).