

УДК 537.621.5: 537.9

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $Pb_{0,85}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 - Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

А.Л. ГУРСКИЙ¹, Я. МАЦУТКЕВИЧ², Ю. БАНИС², А.В. ПЕТРОВ³, Н.А. КАЛАНДА³,
М.В. ЯРМОЛИЧ³, А.А. КЛИМЗА³, А.Л. ЖЕЛУДКЕВИЧ³, О.В. ИГНАТЕНКО³, П.П. КУЖИР⁴

¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

²*Вильнюсский университет, ул. Университето, 3, Вильнюс, 01513, Литва*

³*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь*

⁴*Институт ядерных проблем БГУ
Бобруйская, 11, Минск, 220030, Беларусь*

Поступила в редакцию 20 июня 2016

С помощью комплексной керамической технологии и цитрат-гель синтеза изготовлены ферромагнитно-сегнетоэлектрические композиционные материалы на основе соединения $Pb_{0,85}Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 - Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (ЦТС–SFMO). Установлено, что диэлектрическая проницаемость образца с содержанием ЦТС – 55 вес. % и SFMO – 45 вес. % возрастает с температурой, вследствие роста электропроводности и влияния диэлектрической дисперсии, обусловленной релаксацией Максвелла – Вагнера. Электропроводность образца с содержанием ЦТС – 35 вес. % и SFMO – 65 вес. % имеет явно выраженную зависимость от частоты ниже температуры 600 К, в то время как при более высоких температурах электропроводность почти не зависит от частоты в диапазоне 20 Гц – 1 МГц. Это связано с существенным уменьшением критической частоты при более высоких температурах. При частотах выше 100 кГц и температуре ниже 600 К электропроводность возрастает по степенному закону.

Ключевые слова: ферромолибдат стронция, титанат-цирконат свинца бария, композиционные материалы, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

Введение

В настоящее время большой научный интерес вызывают исследования ферромагнитно-сегнетоэлектрических композиционных материалов, представляющих из себя гранулы магнитного материала, распределенные в немагнитной диэлектрической матрице [1, 2]. С одной стороны, это связано с возможностью реализации ряда перспективных функциональных характеристик (электросопротивления, намагниченности, магнитосопротивления, магнитоэлектрического эффекта, диэлектрической проницаемости), а с другой – возможностями использования данных материалов для создания устройств спинtronики, в частности, магниточувствительных структур, спиновых вентиляй, магнитных оперативных запоминающих устройств [2].

Керамика на основе системы $PbZrO_3 - PbTiO_3$ (ЦТС), составы которой близки к составу морфотропной границы, разделяющей области твердых растворов с ромбоэдрической и тетрагональной структурой, является хорошо известным пьезокерамическим материалом [3–6]. Помимо высокой технологичности, ее отличают высокие значения поляризуемости, $P = \chi_e \epsilon_0 E$, (χ_e – диэлектрическая восприимчивость, ϵ_0 – электрическая постоянная) до

50 мКл/см² и температуры Кюри ($T_K = 573\text{--}773$ К). Пьезокерамика находит широкое применение при производстве электромеханических и электроакустических преобразователей, полосовых фильтров, трансформаторов, резонаторов стабилизации частоты, различных датчиков и других изделий электронной техники [7–11]. В последнее время, используя вместо однородной керамики композиционные материалы, удалось существенно расширить область применения указанных пьезокерамик [10–12]. В этой связи, подтверждается важность развития направления, связанного с созданием ферромагнитно-сегнетоэлектрических композиционных материалов [2].

В качестве соответствующего ферромагнитного материала уместно использование магнитного полупроводника состава $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (SFMO) с упорядоченной структурой двойного перовскита. Особый интерес к SFMO обусловлен его химической стабильностью в восстановительной атмосфере, высокими значениями температуры Кюри ($T_c = 400\text{--}420$ К) и степени спиновой поляризации электронов проводимости, достигающей ~100 % при достаточно низких значениях магнитных полей ($B < 0,5$ Тл), в условиях сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена [13]. Данное соединение относится к наиболее перспективным материалам для спинtronики, так как в нем наблюдается многообразие магнитных состояний и физических свойств, которые обусловлены взаимосвязью орбитальных, зарядовых, спиновых и решеточных степеней свободы [14, 15].

Известно, что синтезировать ферромолибдат стронция с заданной анионной и катионной дефектностью весьма проблематично. Данное обстоятельство приводит к тому, что такие свойства двойного перовскита, как, например, степень сверхструктурного упорядочения, намагниченность, величина магнитосопротивления и ряд других важных физических характеристик, отличаются в различных публикациях [13, 14, 16–18]. Это указывает на невоспроизводимость получаемых физико-химических свойств ферромагнетика SFMO, которые обусловлены различной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ввиду наличия неконтролируемых процессов дефектообразования в структуре двойного перовскита [16, 17].

Практическая невозможность регулирования концентрации дефектов кристаллической структуры и их упорядочения связана со сложностью химических реакций, протекающих при кристаллизации SFMO, как например, многостадийностью данного процесса, низкой кинетикой фазообразования и слабой подвижностью катионов Fe и Mo. В связи с этим в последнее время исследователи все больше начинают прибегать к использованию золь-гель технологии, обладающей большими потенциальными возможностями, позволяющей синтезировать наноразмерный двойной перовскит при сравнительно невысоких температурах и за небольшое время [18–20]. Интерес к данному методу синтеза обусловлен и тем, что с помощью золь-гель технологии появляется возможность разработки новых материалов, в том числе и композиционных систем.

В данной работе рассматриваются условия создания композиционных образцов ЦТС–SFMO, а также результаты исследований их высокочастотных электрофизических, магнитных и диэлектрических свойств, с целью определения перспектив их применения для создания магниточувствительных структур, спиновых вентилей, магнитных оперативных запоминающих устройств.

Методика эксперимента

Для приготовления твердого раствора состава $\text{Pb}_{0,85}\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$ (ЦТС) использовались оксиды металлов PbO (65,3 вес.-%), ZrO_2 (20,1 вес.-%) и TiO_2 (11,4 вес.-%) марки «ОСЧ». С целью удаления кристаллизационной влаги, исходные реагенты выдерживались в течение 10 ч при температуре 800–1100 К в резистивной термоустановке. Перемешивание в шаровой вибромельнице смеси исходных компонентов, при их стехиометрическом соотношении, проводилось в течение 1 ч в этиловом спирте.

Для синтеза наноразмерного соединения SFMO цитрат-гель методом в качестве исходных реагентов были использованы $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «ОСЧ». Для получения коллоидного раствора производилось смешивание водных растворов нитратов стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и железа

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении: $(2\text{Sr}) : (\text{Fe})$. Лимонная кислота была добавлена к раствору в мольном отношении: 6,5 (лимонная кислота) : (Fe). После этого готовый водный раствор с $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ был добавлен в общий раствор с нитратами стронция и железа в мольном отношении (Mo) : (Fe). Затем при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки IKAC-MAGHS 7 добавлялся этилендиамин (ЭДА) до тех пор, пока значения pH раствора не становились равными $\text{pH} = 2, 4, 6, 9$. После этого производилось упаривание вещества на магнитной мешалке при температуре 352 К. Полученное вещество помещалось в печь при температуре 370 К. Его нагрев осуществлялся со скоростью 0,4 град/мин до 470 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение 18 ч, а затем охлаждался в режиме выключенной термоустановки. На данном этапе была получена твердая пена, которая затем размельчалась и отжигалась при $T = 770$ К и $\text{pO}_2 = 0,21 \cdot 10^5$ Па в течение 10 ч. Серии отжигаемых порошков обозначались в зависимости от значения pH исходных растворов: $\text{pH} = 2$ – (SFMO-2), $\text{pH} = 4$ – (SFMO-4), $\text{pH} = 6$ – (SFMO-6) и $\text{pH} = 9$ – (SFMO-9).

Параметры кристаллической решетки, степень сверхструктурного упорядочения рассчитывались с использованием программного обеспечения PowderCell, FullProf методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции, полученных на установке ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре со скоростью съемки 60 °/ч.

Микроструктура, морфология и элементный состав зерен отожженных порошков SFMO-4, 6 и 9 исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), на установке JEOL JSM-7000F (FESEM). Размеры зерен оценивались методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на установке NT-206. Распределение по размерам частиц было получено с помощью анализа методом динамического рассеяния света (DLS), с использованием установки Zetasizer Nanoparticles Analyzer (Malvern Nano ZS90, UK).

Термогравиметрический анализ (TGA) порошков SFMO-4, 6 и 9 проводился на установке Setaram Labsys TG-DSC16 при температуре нагрева 2 град/мин в непрерывном потоке газовой смеси 5% H_2/Ar .

Далее полученные частицы SFMO смешивались с порошком ЦТС в шаровой вибромельнице в течение 1 ч в этиловом спирте. После этого полученные смеси прессовались под давлением 4×10^9 Па в таблетки с размерами: диаметр – 10 мм, высота – 3–5 мм. Затем образцы отжигались при температуре 1473 К в течение 2 ч. Также, аналогичным образом был подготовлен реперный образец SFMO, использовавшийся в данной работе.

Для измерений электрофизических и диэлектрических свойств на верхнюю и нижнюю поверхности таблеток ионно-лучевым методом напылялись никелевые контакты. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости производились с помощью системы LCR HP4284A. Образцы нагревались в печи до 900 К, и затем охлаждались до комнатной температуры. Эквивалентная электрическая цепь включала в себя емкость и тангенс угла диэлектрических потерь. Используя данные величины, с помощью формул для плоского конденсатора, рассчитывались значения комплексной диэлектрической проницаемости.

Все измерения проводились при постоянной скорости изменения температуры (1 К/мин). Электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\sigma = i\omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, ν – измерительная частота, а ϵ'' – комплексная диэлектрическая проницаемость.

Результаты и их обсуждение

При исследовании фазовых превращений в порошках SFMO-4, 6, 9 в процессе их нагрева со скоростью $9 = 2$ град/мин обнаружено, что синтез твердого раствора ферромолибдата стронция протекает через ряд последовательно-параллельных химических реакций. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что порошки SFMO-4, 6, 9 в процессе их нагрева в интервале температур 770–1220 К являются многофазными, с содержанием фаз $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 , SrCO_3 , Sr_3MoO_6 и Fe_3O_4 . При этом процентное содержание фаз SrMoO_4 , SrCO_3 и Fe_3O_4 с увеличением температуры неравномерно уменьшается, а твердого раствора $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ – увеличивается и при 1220 К наблюдается практически однофазное соединение ферромолибдата стронция с незначительным содержанием SrMoO_4 .

Известно, что степень структурного упорядочения (P) катионов железа и молибдена оказывает влияние на магнитные свойства ферромолибдата стронция [15]. Для увеличения значений P проводился дополнительный отжиг SFMO – 4, 6 и 9 в восстановительной среде смеси газов 5 % H_2/Ar при $T = 850$ К. Полученные результаты указывают на увеличение значения P с понижением содержания ЭДА. Для $pH = 4$ степень сверхструктурного упорядочения составляет 65 %.

Согласно данным СЭМ и DLS-анализа установлено наличие большой агломерации зерен $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со средними размерами $\langle d \rangle \sim 0,7\text{--}1,2$ мкм. При этом средний диаметр зерен для всех порошков составляет 300–600 нм. Наибольшее значение ($\langle d \rangle = 450\text{--}650$ нм) характерно для порошков с $pH = 9$, а наименьшее ($\langle d \rangle = 150\text{--}350$ нм) – для порошков с $pH = 4$ (рис. 1).

При анализе фазового состава синтезированных порошков SFMO-4, 6, 9 обнаружено, что порошок SFMO-4 обладал наименьшим содержанием фазы $SrMoO_4$ (~ 2 %), имел самое высокое значение степени сверхструктурного упорядочения (65 %) и наименьшие размеры зерен (150–350 нм). На основании этого SFMO-4 в дальнейшем был выбран для оптимизации режимов синтеза однофазного, наноразмерного порошка состава $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с максимальными значениями P .

Для получения однофазного наноразмерного порошка SFMO использовались комбинированные режимы нагрева:

- на первом этапе производился предварительный синтез в политермическом режиме при скорости нагрева 2 град/мин до $T = 893$ К с последующей выдержкой в течение 1 ч;
- на втором этапе, с целью максимально быстрого разложения промежуточной фазы $SrMoO_4$ и достижения значений степени превращения $\alpha = 100$ %, для $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, осуществлялся подъем температуры до 1060 К с последующей выдержкой в течение 1 ч;
- окончательный синтез SFMO производился при 1120 К в течение 4 ч. Данная температура была выбрана на основе экспериментальных данных.

В результате использования комбинированных режимов синтеза удалось получить однофазное соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с параметрами кристаллической решетки $a = b = 5,5629$ Å, $c = 7,8936$ Å, $V = 244,2742$ Å³, с $P = 88$ % и со средним размером зерен 50–100 нм.

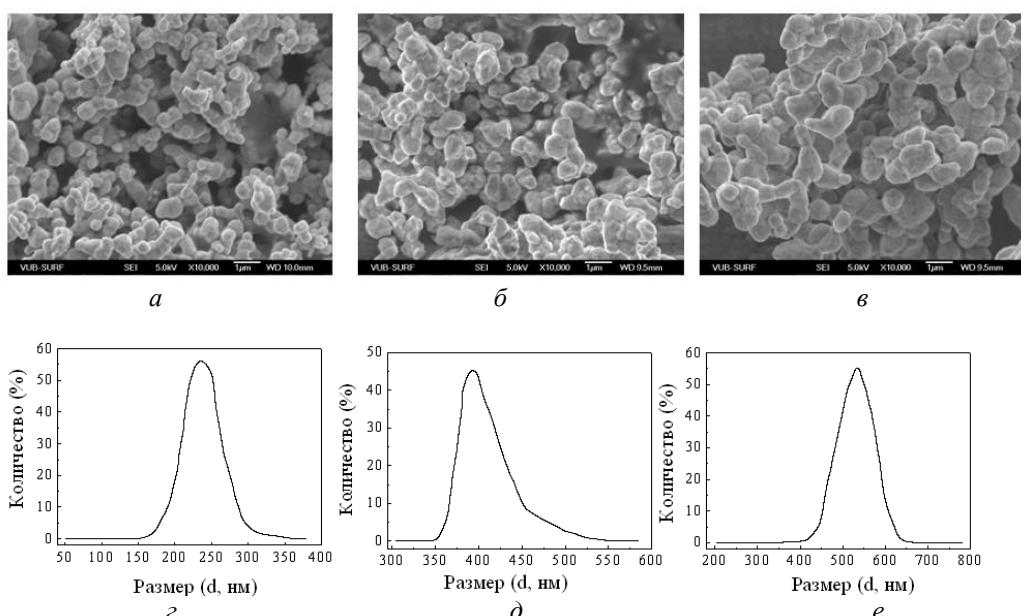


Рис. 1. Микроструктура порошков и результаты DLS-анализа для образцов SFMO-4 (a, ε), SFMO-6 (b, δ), SFMO-9 (в, ε), отожженных в политермическом режиме в интервале температур 300–1220 К, со скоростью нагрева 2 град/мин, в непрерывном потоке смеси газов 5 % H_2/Ar

Данное соединение использовалось в дальнейшем для подготовки экспериментальных образцов, как описано в разделе «Экспериментальная часть». Соотношения порошков, использовавшиеся в подготовке образцов SFMO и ЦТС, приведены в таблице. Результаты исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности образца ЦТС–SFMO-1 на разных частотах представлены на рис. 2. Для

всех частот (в диапазоне 20 Гц–1 МГц), тангенс угла диэлектрических потерь составляет $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \geq 1$. В связи с этим диэлектрическая проницаемость возрастает с температурой в связи с воздействием электропроводности, и наблюдается зависимость от частоты (дисперсия) диэлектрической проницаемости, обусловленная релаксацией Максвелла–Вагнера [21]. Подобная ситуация наблюдалась и в других композитах на основе ЦТС [22]. По результатам исследований, полученных в данном частотном диапазоне, невозможно подтвердить там существование сегнетоэлектрического фазового перехода.

Параметры композиционных образцов ЦТС–SFMO

№	Обозначение	Содержание ЦТС (вес. %)	Содержание SFMO (вес. %)
1	ЦТС–SFMO-1	55	45
2	ЦТС–SFMO-2	45	55
3	ЦТС–SFMO-3	35	65
4	SFMO	0	100

Величина электропроводности образца ЦТС–SFMO-1 имеет явно выраженную зависимость от частоты ниже температуры 600 К, в то время как при более высоких температурах электропроводность почти не зависит от частоты в диапазоне 20 Гц–1 МГц. Таким образом, наблюдается существенное уменьшение критической частоты (частоты, при которой начинает возрастать электропроводность) при более высоких температурах. С целью получения более детальной информации о проводимости образцов, была исследована частотная зависимость электропроводности (рис. 3).

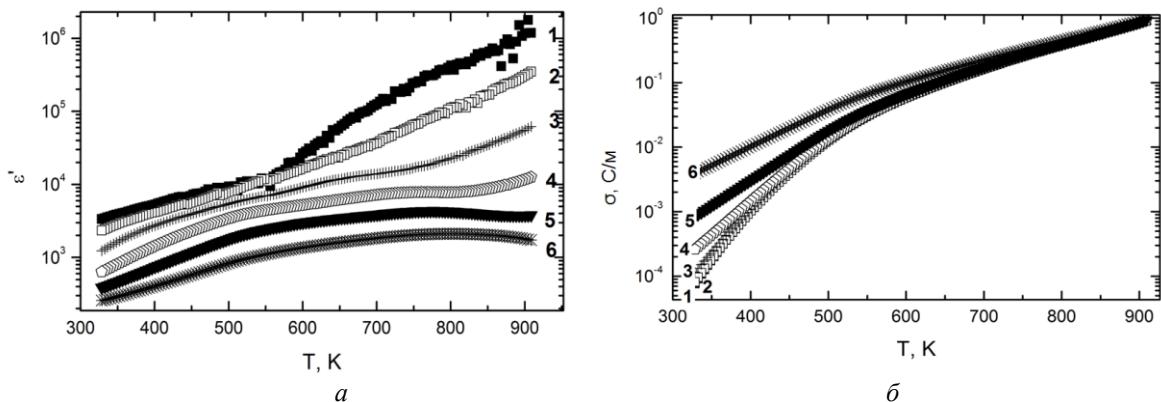


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (*а*) и электропроводности (*б*) образца ЦТС–SFMO-1 при частотах: 1 – 20 Гц, 2 – 129 Гц, 3 – 1 КГц, 4 – 11 кГц, 5 – 100 кГц, 6 – 1 МГц

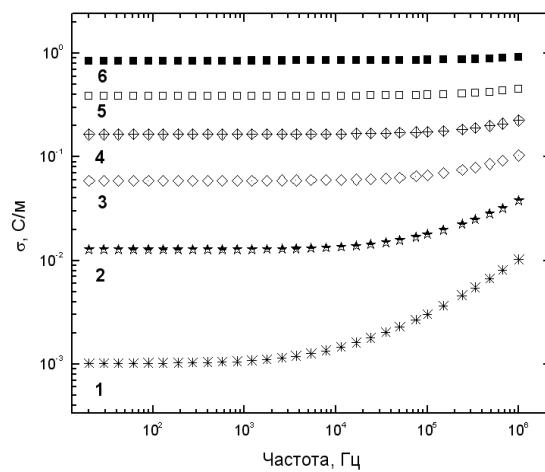


Рис. 3. Частотная зависимость электропроводности образца ЦТС–SFMO-1, при температурах: 1 – 400 К, 2 – 500 К, 3 – 600 К, 4 – 700 К, 5 – 800 К, 6 – 900 К

Анализируя данную зависимость, можно определить ее составляющую, не зависящую от частоты, а именно – электропроводность на постоянном токе, величина которой соответствует

значению проводимости образцов на низких частотах. При более высоких частотах (выше 100 кГц и при температуре ниже 600 К) электропроводность возрастает по степенному закону и обуславливает электропроводность на переменном токе.

Заключение

В результате проведенной работы, с помощью комплексной керамической технологии и цитрат-гель метода, подготовлены композиционные материалы на основе соединения $Pb_{0.85}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (ЦТС–SFMO). Согласно данным СЭМ и DLS-анализа установлено наличие большой агломерации зерен $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со средними размерами $\langle d \rangle \sim 0,7-1,2$ мкм. При этом средний диаметр зерен для всех порошков составляет 300–600 нм. Наибольшее значение ($\langle d \rangle = 450-650$ нм) характерно для порошков SFMO с $pH = 9$, а наименьшее ($\langle d \rangle = 150-350$ нм) – для порошков с $pH = 4$. При анализе фазового состава синтезированных порошков SFMO-4, 6, 9 обнаружено, что порошок SFMO-4 обладает наименьшим содержанием фазы $SrMoO_4$ (~ 2 %), имеет самое высокое значение степени сверхструктурного упорядочения (65 %) и наименьшие размеры зерен (150–350 нм). На основании этого, SFMO-4 в дальнейшем был выбран для оптимизации режимов синтеза однофазного, наноразмерного порошка состава $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с максимальными значениями сверхструктурного упорядочения. В результате исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости образца с содержанием ЦТС – 55 вес. % и SFMO – 45 вес. % (ЦТС–SFMO-1) определено, что данная величина возрастает с температурой в связи с воздействием электропроводности и влиянием диэлектрической дисперсии, обусловленной релаксацией Максвелла – Вагнера. Электропроводность образца ЦТС–SFMO-1 имеет явно выраженную зависимость от частоты ниже температуры 600 К, в то время как при более высоких температурах электропроводность почти не зависит от частоты в диапазоне 20 Гц–1 МГц. Это связано с существенным уменьшением критической частоты при более высоких температурах. При частотах выше 100 кГц и температуре ниже 600 К проводимость образца ЦТС–SFMO-1 возрастает по степенному закону и соответствует электропроводности при переменном токе.

ELECTRICAL-PHYSICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $Pb_{0.85}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 - SR_2FeMoO_{6-\delta}$ COMPOSITES

A.L. GURSKII, J. MACUTKEVIC, J. BANYS, A.V. PETROV, N.A. KALANDA,
M.V. YARMOLICH, A.A. KLIMSA, A.L. ZHALUDKEVICH, O.V. IGNATENKO, P.P. KUZHIR

Abstract

Ferromagnetic-ferroelectric composite materials on the base of $Pb_{0.85}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (PZT-SFMO) compound have been prepared by a complex ceramic technology and the citrate-gel synthesis. It was determined that the dielectric permittivity of a sample with a content of PZT of 55 wt. % and SFMO of 45 wt. % increases with temperature due to the rise of electrical conductivity and an influence of the dielectric dispersion caused by the Maxwell-Wagner relaxation. The electrical conductivity of the sample with a content of PZT of 35 wt. % and a content of SFMO of 65 wt. % possesses a clearly expressed frequency dependence, at temperature lower than 600 K, whereas at higher temperatures the electrical conductivity almost does not depends on frequency in the range 20 Hz–1 MHz. This is concerned with a considerable decrease of critical frequency at higher temperatures. At frequencies higher than 100 kHz and temperature lower than 600 K, the electrical conductivity increases by a power law.

Keywords: strontium ferromolybdate, lead-barium titanate-zirconate, composite material, electrical conductivity, dielectric permittivity.

Список литературы

1. Коротков Л.Н., Ситников А.В., Тарасов Д.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81, № 4. С. 124–127
2. Bartkowska J.A., Bochenek D., Michalik D. et.al. // Ceramic Materials. 2014. Vol. 66. P. 229–234
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976.
4. Ma W., Cross L.E. // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82, № 19. P. 32934–32942.
5. Гурский Л.И., Каланда Н.А., Демьянин С.Е. и др. // Докл. БГУИР. 2011. № 3 (57). С. 44–49.
6. Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб, 2000.
7. Petrov A., Klimsa A.A., Gurskii L.I. et al. // Сб. матер. Междунар. конф. «Nanomeeting–2011». Минск, 24–27 мая 2011 г. С. 226–229.
8. Whatmore R.W. // Ferroelectrics. 1999. Vol. 225. P. 179–195.
9. Suchaneck G., Gerlach G. // Ferroelectrics. 2006. Vol. 335. P. 701–710.
10. Damjanovic D. // Reports on Progress in Physics. 1998. Vol. 61. P. 1267–1293.
11. Zhang Q.M., Cao W., Zhao J. et. al. // IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. 1994. Vol. 41. P. 556–564.
12. Ledermann N., Muralt P., Babowski J. et al. // Sensors and Actuators. 2003. Vol. A105. P. 162–171.
13. Niebieskikwiat D., Prado F., Caneiro A. et. al. // Phys. Rev. 2004. Vol. B 70. P. 132412.
14. Sarma D. D., Mahadevan P., Ray S. et. al. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 2549–2552.
15. Klencsar Z., Nemeth Z., Vertes A. et al. // J. Magn. Mater. 2004. Vol. 281. P. 115–123.
16. Ritter C., Ibarra M.R., Morellon L. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol.12. P. 8295–8308.
17. Cai T.-Y., Li Z.-Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 3737–3744.
18. Suominen T., Raittila J., Salminen T. et al. // J. Magn. Mater. 2007. Vol. 309. P. 278–284.
19. Yuan C.L., Zhu Y., Ong P.P. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 4421–4425.
20. Poddar A., Bhowmik R.N., Muthuselvam I.P. et al. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 073908-1–073908-8.
21. Liu J., Duan Ch. G., Yin W. G. et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 44106–44112.
22. Atif M., Nadeem M. // Journ. of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 623. P. 447–458.