

Ce 和 Ni 共掺杂 BiFeO₃ 薄膜的光学和铁磁性能

崔金玉¹, 杨平雄^{2*}, 褚君浩²

(1. 营口理工学院机电工程系, 辽宁 营口 115014;

2. 华东师范大学信息科学技术学院电子系极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘要:利用溶胶-凝胶工艺在石英衬底上制备了镍铈共掺杂铁酸铋 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (*x*BCFNO, *x* = 0, 0.03, 0.05, 0.07) 薄膜. X-射线衍射(XRD) 测试表明所有样品的晶体结构都为四方钙钛矿铁酸铋 BiFeO₃ 结构. 由于 Ce 和 Ni 共掺杂, XRD 显示, 峰位置发生偏移. 主峰 (012/110) 峰值在 Ni 含量 *x* = 0.05 时峰值最大. 扫描电子显微镜 (SEM) 测试也显示 *x* = 0.05 时晶粒最大, 结晶度最好. 光学透射测试显示 *x*BCFNO 薄膜 *x* = 0.03 时的光学禁带宽度最小, 为 2.14 eV. 铁磁测试结果表明镍铈共掺杂可以进一步提高铁酸铋的室温铁磁性.

关键词:铁酸铋; 镍铈共掺杂; 光学特性; 铁磁性

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

Influence of Ce and Ni co-doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ thin films

CUI Jin-Yu¹, YANG Ping-Xiong^{2*}, CHU Jun-Hao²

(1. Department of mechanical and electrical engineering, Yingkou University of Technology, Yingkou, 115014, China;

2. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Department of Electronics, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (*x*BCFNO, *x* = 0, 0.03, 0.05, 0.07) thin films were fabricated on SiO₂ substrates by sol-gel process. X-ray diffraction patterns indicate that all films exhibit a distorted pseudo-tetragonal perovskite structure with a high degree of (012/110) preferred orientation and peak position deviation. The intensity of (012/110) peak changes with the change of *x* with a maximum value at *x* = 0.05. Furthermore, the grain size become the biggest at *x* = 0.05 revealed by scanning electron microscopy (SEM). The smallest band gap of *x*BCFNO films is 2.14 eV at *x* = 0.03 measured by the optical transmission spectra. The magnetic hysteresis (*M-H*) loops show that the room-temperature ferromagnetism was enhanced with Ce and Ni co-doping.

Key words: BiFeO₃, Ce and Ni co-doping, optical properties, magnetism

PACS: 73.63.Bd

引言

铁电薄膜材料因为具有独特的电、光特性(如压电效应、电光效应等)而成为微电子、光电子、非易失性随机存储器等领域的重要功能材料^[1]. 其

中, 钙钛矿型化合物在传统铁电薄膜材料中占有较大比例. 铁酸铋是典型的钙钛矿型结构, 具有在室温下铁电性和铁磁性共存特性, 铁酸铋的铁电居里温度大约为 $T_c = 1\ 103\ \text{K}$, 反铁磁奈尔温度为 $T_N = 643\ \text{K}$ ^[2]. 但是其磁结构是一种 G 型反铁磁螺旋结

收稿日期: 2015-07-15, 修回日期: 2015-08-19

Received date: 2015-07-15, revised date: 2015-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(61376129 和 61474045) 和国家重点基础研究项目(2013CB922300)

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (61376129, 61474045); National Key Basic Research Program of China (2013CB922300)

作者简介 (Biography): 崔金玉(1972-), 女, 黑龙江绥化人, 副教授, 硕士学位. 主要研究方向: 原子与分子物理, 微电子学与固体电子. E-mail: c jy8103181@126.com

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: pxyang@ee.ecnu.edu.cn

构,螺旋周期约 62 nm,相邻磁矩间有一定的夹角,致使整体磁矩相互抵消,因此 BiFeO₃ 宏观上几乎不显示磁性^[3]. 铁酸铋在各种存储器、传感器等电子器件及太阳能电池上具有广泛的应用和广阔的利用前景,因此铁酸铋仍然是人们研究的热点问题之一^[4]. 美国 Rutgers 大学新兴材料实验室人员发现铁酸铋晶体能够实现可逆的二极管,铁酸铋晶体在光照下能够产生电流,晶体外部电压的翻转造成极化的反转,从而控制电流的方向. 随后,加州大学伯克利分校材料工程学院研究人员发现了铁酸铋的光伏效应,为太阳能电池的研发提供了一个新的方向. 同时,铁酸铋作为一种新型的窄带隙半导体在可见光催化方面也具有广泛的应用前景^[5].

掺杂是改善 BiFeO₃ 的多铁性能一个非常有效的手段. 通过掺入改性物(如 La、Nd、Sm、Gd、Nb、Ru、Al、Co、Ba、Ce、F、Eu、Mn、Ho、Y 及 Ni 等)或其它钙钛矿结构物质(如 BaTiO₃、CaTiO₃ 等)形成固溶体来稳定铁酸铋材料的钙钛矿结构相,并改善其电、磁性能^[6-8]. 刘开通^[9]等人研究 ITO/玻璃衬底上制备的镍掺杂铁酸铋薄膜并对其电磁性能进行研究,得出镍掺杂(012)衍射峰宽化,峰强变弱,晶粒变小. 介电常数变大,漏电流变小,铁酸铋在室温的铁电性和铁磁性能增强. 本研究采用溶胶凝胶方法在石英衬底上制备 Bi_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃ 薄膜,并制备镍、铈共掺杂 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ (x BCFNO, $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜. 研究 Ce、Ni 共掺杂对铁酸铋结构、光学、铁磁性能的影响,从而探讨它们的新的应用价值.

1 实验过程

1.1 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜的制备

将硝酸铋 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O、醋酸铈 C₆H₉CeO₆、硝酸铁 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和乙酸镍 NiC₄H₆O₄ · 4H₂O 按一定的计量比溶于乙二醇中,加入冰醋酸催化剂,配成浓度为 0.25 mol/L 的 20 毫升的不同配比($x = 0, x = 0.03, x = 0.05, x = 0.07$)的溶液,室温下在磁力搅拌器上搅拌 2 小时,置于室温 48 小时. 石英衬底清洗干净,旋涂法使匀质机上以 4 000 r/min 在石英衬底上甩胶 25 s 成湿膜,在 RTP 退火炉中 600℃ 下快速退火 8 分钟. 重复上述步骤,反复涂层,退火,最后得到所需要的薄膜.

1.2 表征

所有薄膜样品的结构测定使用 Bruker D8 衍射计 Cu 源 Ka 辐射($k = 0.154$ nm)进行 x 射线衍射

(XRD)测试,薄膜样品的形态和化学成分特征通过扫描电子显微镜(SEM, FEI, S-4700)测试,光学特性测定使用透射光谱(UV/vis Lambda 2S, Perkin - Elmer),综合物性测试系统(PPMS)测试样品的铁磁性. 所有样品测试都是在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

实验得出的 Ce 与不同浓度的 Ni 共掺杂的铁酸铋在石英衬底上的 XRD 图谱,见图 1 所示,与 Jade5 标准卡片(卡号 200169)对照,所有样品的晶体结构都为四方钙钛矿铁酸铋 BiFeO₃ 结构. 由于 Ce 和 Ni 共掺杂, Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜的 XRD 显示,峰位置发生偏移,都不同程度地向右发生移动. 几个主峰位置移动见表 1 所示. 此外,从图 1 上看出,随着 Ni 的含量由 $x = 0 \sim 7\%$ 的增加,几个弱峰(021)、(122)和(200)峰值逐渐变得更弱,到 $x = 7\%$ 时几乎消失. 主峰(012/110)峰值随着 Ni 的含量增加呈先增加后减小趋势, Ni 含量 $x = 5\%$ 时峰值最大, $x = 7\%$ 时,峰值又明显减弱. 但是,随着 Ni 的含量增加,(101)和(202)峰值却是逐步增强. 并且, $x = 7\%$ 时,出现 Bi₂Fe₄O₉ 的杂相. 由此可见,掺杂含量过多, BiFeO₃ 相变弱,继续增加铁酸铋掺杂的含量可能导致其相发生变化.

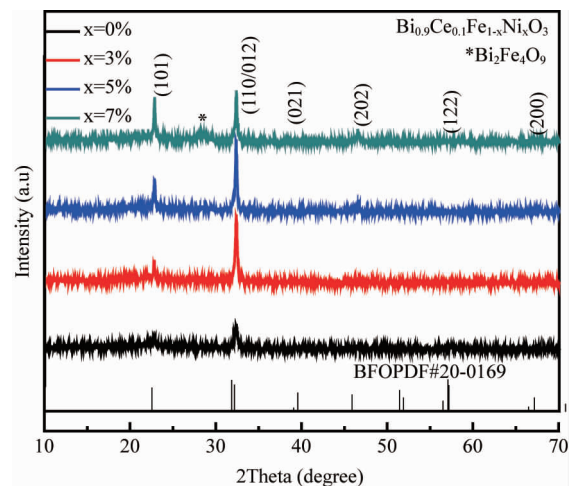


图1 x BCFNO ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) 薄膜的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of x BCFNO ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) films

2.2 SEM 分析

对 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜 SEM 测试,结果见图 2 所示. 其中(a)、(b)、(c)、(d)为表面形貌图,(e)、(f)、(g)、(h)为断面结构图. 由(a)、(b)、(c)、

(d)图中可见,薄膜表面光滑平整,晶粒密集,晶界间距不明显,按照 a-b-c-d 顺序,即 Ni 的掺杂由 $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$ 逐渐变大时,晶粒逐渐变大,晶界也变得逐渐清晰, $x = 0.05$ 时,晶粒最大,但是到 $x = 0.07$ 时,晶粒又变小.说明 $x = 0.05$ 时达到最好的结晶度.并且 x 值较小时,晶面表面出现爆裂, $x = 0.05$ 时,爆裂消失.由图(e)、(f)、(g)、(h)可以看出,薄膜厚度大约是 500 nm,晶粒排列紧密,呈层状排列.

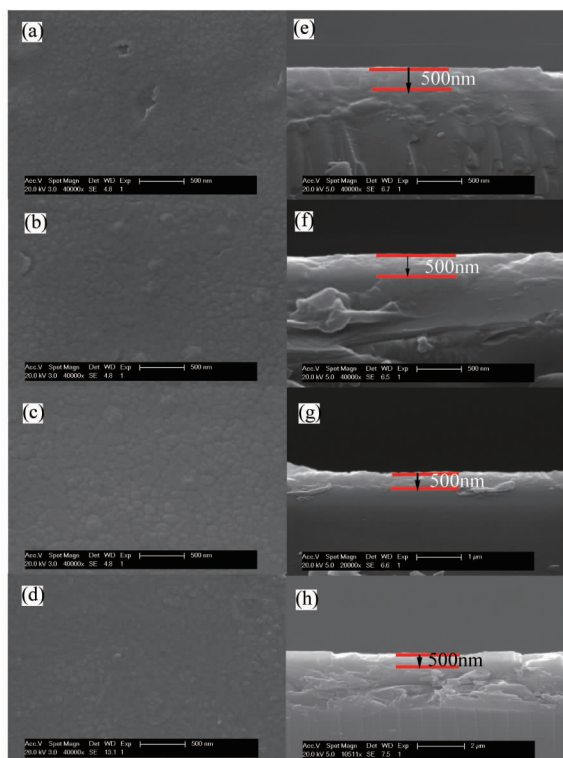


图2 x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$)薄膜的SEM表面形貌和断面结构图,其中(a)、(b)、(c)、(d)为表面形貌图,(e)、(f)、(g)、(h)为断面结构图

Fig. 2 Surface (a)、(b)、(c)、(d) and cross sectional (e)、(f)、(g)、(h) SEM images of x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) films

表1 标准卡片(PDF#20-0169)与 x BCFNO样品的XRD测试中 2θ (degree)值对照表

Table 1 value of the standard card (PDF# 20-0169) and XRD of x BCFNO samples

	(101)	(012/110)	(202)
PDF#20-169	22.490	32.136	45.813
$2\theta(^{\circ}) (x=0)$	22.726	32.341	
$2\theta(^{\circ}) (x=0.03)$	22.781	32.321	46.413
$2\theta(^{\circ}) (x=0.05)$	22.768	32.342	46.531
$2\theta(^{\circ}) (x=0.07)$	22.818	32.136	46.511

2.3 透射谱图

图3(a)为 600°C 合成 x BCFNO($x = 0, 0.03,$

$0.05, 0.07$)薄膜的可见、红外光区的透射谱线.波长范围从 $400 \sim 1800$ nm,从图中可见,在 $550 \sim 800$ nm的可见光区 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 薄膜的平均透射率大于70%,其吸收边都在470 nm左右,且随着 x 的增大,吸收边向短波方向移动.在 $400 \sim 600$ nm的波长区间,透射曲线迅速上升,且无震荡,波长在600 nm以后,曲线出现震荡,由于透过衬底两个界面的两束光发生干涉,出现波峰波谷,故曲线震荡.图3(b)是 x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$)薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 函数来测定光学带隙 E_g 图.吸收系数 α 与波长关系及吸收系数与薄膜吸收能量的关系分别是:

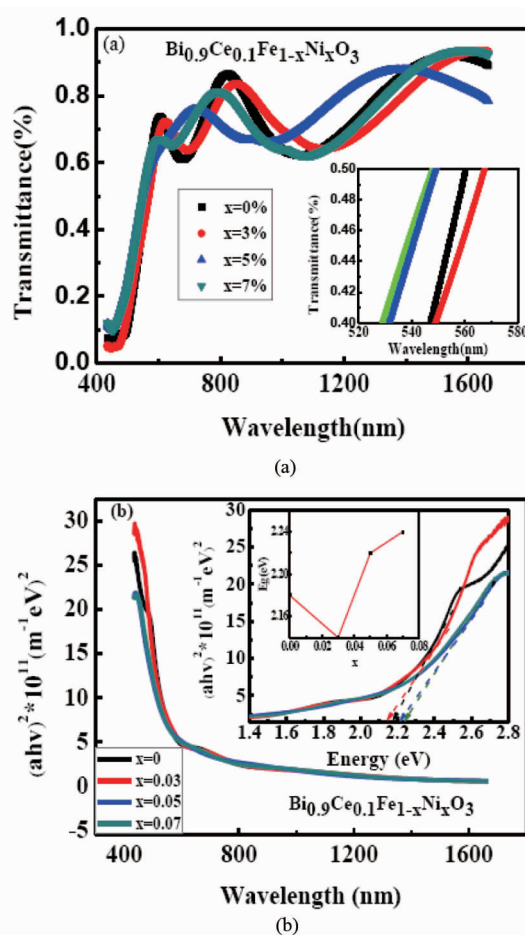


图3 (a) x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$)的透射谱(b)光子能量的关系图

Fig. 3 (a) Transmission spectra of x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) films. (b) Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ and wavelength for x BCFNO($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$) films. The inset shows the optical band gap of the x BCFNO films with different x values

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad (1)$$

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n, \quad (2)$$

式中: d 为薄膜厚度 500 nm, A 为常数, E_g 是光学带隙, α 是吸收系数; $h\nu$ 是光子能量. n 是常数 ($n = 1/2$ 为直接和 $n = 2$ 为间接带隙). 两种带隙相比较, 直接带隙具有更好的拟合的线性度. 用线性外推法, 当 $(\alpha hv)^2 = 0$, 得到了直接带隙 E_g 的值. 图 3(b) 中插图 3(b) 为线性外推法求 E_g 的值. 由图 3(b) 可见, 掺杂浓度分别为 $x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$ 所对应的光学禁带宽度分别为 2.18 eV、2.14 eV、2.22 eV、2.24 eV, 当掺杂浓度 $x = 0.03$ 时, 禁带宽度具有最小值. 此值比文献[10]中研究的 BFO 薄膜的光学禁带宽度 2.8 eV 相比小很多.

2.4 磁性测试

图 4 为 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜的磁滞回线的中心放大图, Ce 掺杂铁酸铋和 Ni、Ce 共掺杂铁酸铋具有基本相同的矫顽场 (大约 20 oe). 铈的掺入使铁酸铋的铁磁性增强, 镍的掺入使铁酸铋的铁磁性进一步增强, x 从 0 ~ 0.07 的 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 的饱和磁矩随 x 逐渐增大, 遵循 $M_s = (112.5x + 3.4)$ emu/cm³ 的规律变化, 最大值 $x = 0.07$ 时 M_s 达到 11.4 emu/cm³. 铁酸铋是具有 G-型反铁磁结构的材料, 而具有弱的铁磁性^[11]. Sosnowska 等修正了 G 型反铁磁结构, 认为 BFO 具有空间调制的螺旋磁结构, 这一螺旋结构造成 BFO 整体磁矩相互抵消, 故宏观测量中无净磁矩^[12]. 由于镍、铈掺杂后, Ni³⁺ 代替部分 Fe³⁺, Ce³⁺ 代替部分 Bi³⁺, 故掺杂后铁酸铋晶格结构发生改变, 原有的磁矩为 0 被破坏, 磁矩不为 0, 且随掺杂 x 增大, 磁矩增大, 故 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜显示了明显的室温铁磁性.

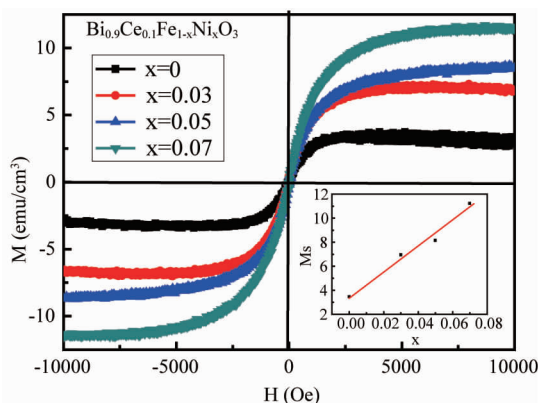


图 4 Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ 薄膜的铁磁性

Fig. 4 M - H hysteresis data of Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{1-x}Ni_xO₃ films and plots of M_s versus x for M - H hysteresis (inset)

3 结语

利用溶胶-凝胶工艺在石英衬底上制备了铈、镍共掺杂铁酸铋薄膜. 分析得出: $x = 0.05$ 时, 薄膜具有最好的结晶度, 晶粒最大, 晶界清晰, 其结构为四方钙钛矿铁酸铋 BiFeO₃ 结构. 光学测试表明, $x = 0.03$ 时, 带隙宽度最小. 铁磁性测试表明由于铈、镍共掺杂, 改变了铁酸铋的晶格结构, 使其铁磁性增强. 铈、镍共掺杂铁酸铋薄膜与仅有铈掺杂铁酸铋薄膜相比其电光、磁性能得到了明显改善, 使其有望应用于室温电磁器件.

References

- [1] JOHANNF, MORELLI A, VREJOIU I. Epitaxial BiFeO₃ nanostructures fabricated by differential etching of BiFeO₃ films[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(8): 082904 - 082904 - 3.
- [2] YAN Hu-Rui, DENG Hong-Mei, DING Nuo-Fan, et al. Influence of transition elements doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films fabricated by magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2013, **111**: 123 - 126.
- [3] WANG Yong-Gang, XU Gang, REN Zhao-Hui, et al. Mineralizer-assisted hydrothermal synthesis and characterization of BiFeO₃ nanoparticles [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, **90**(8): 2615 - 2617.
- [4] TAN Guo-Qiang, REN Xuan-Ru, Miao Hong-Yan. Influence of annealing process on BiFeO₃ films by liquid phase self-assembled method[J]. *Journal of Functional Materials* (谈国强, 任宣儒, 苗鸿雁. 退火工艺对液相自组合法制备 BiFeO₃ 薄膜的影响. *功能材料*), 2011, **42**(2): 373 - 375.
- [5] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices [J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, **5**: 143 - 147.
- [6] Park J H, Lee S H, Song P K. Properties of ITO films deposited with different conductivity ITO target [J]. *Metals and Materials International*, 2007, **13**(6): 475 - 478.
- [7] LIU Li-Ming, YANG Pei-Zhi, MO Jing-Hui. Investigation on the Blackened Matter on ITO Target Using XPS [J]. *Optics&Optoelectronic Technology* (刘黎明, 杨培志, 莫镜辉. ITO 靶材黑化物的 X 射线光电子能谱研究. *光学与光电技术*), 2009, **7**(5): 84 - 86.
- [8] XU Xue, TAN Guo-Qiang, LIU Wen-Long, et al. Study on pure and Nd-doped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **604**: 57 - 65.
- [9] LIU Kai-tong, LI Jin, WANG Lei, et al. Study on electric and magnetic properties of ni-doped BiFeO₃ films [J]. *J Synth Cryst* (刘开通, 李锦, 王磊, 等. 镍掺杂铁酸铋薄膜的电磁性能研究. *人工晶体学报*), 2013, **42**(9): 1842 - 1847.
- [10] CLARK S J, ROBERTSON J. Band gap and schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(13): 132903 - 132903 - 3.

(下转第 331 页)

平面形态完好,表面平整.采用 OLYMPUS LEXT OLS3000 激光共聚焦显微镜对焦平面阵列 3D 形貌进行观测与测量,如图 8(b)所示,其形变量最小为 $0.080\ \mu\text{m}$,最大为 $0.130\ \mu\text{m}$,其平均形变量为 $0.097\ \mu\text{m}$.由于仿真结果都是在理想的条件下获得,而实际制备中影响因素较多,且存在测量误差,因此,测量得到的微桥形变略大于仿真结果.从图 8(b)可以看出,微桥桥面平整度较好,未发生明显的形变.单元仿真与阵列制备结果表明,采用该应力组合的探测单元结构具有较好的力学性能.

3 结论

设计了用于太赫兹探测的微测辐射热计微桥结构,采用有限元方法建立起模型并进行力学仿真.通过基于 DOE 正交法的多层膜应力匹配设计,大幅缩短了仿真时间,得到最佳应力组合.仿真结果表明, Si_3N_4 薄膜应力对微桥形变影响显著,当支撑层、钝化层、电极层、热敏层和吸收层的应力分别为 $+200\ \text{Mpa}$ 、 $+200\ \text{Mpa}$ 、 $+200\ \text{Mpa}$ 、 $0\ \text{Mpa}$ 、 $-400\ \text{Mpa}$ 时,微桥单元具有最小形变,为 $0.0385\ \mu\text{m}$.通过控制各层薄膜的制备工艺,制备出具有最佳应力组合的太赫兹焦平面阵列.经 SEM 和共聚焦显微镜观测与测量表明,制备结果符合仿真结果,所制备出的太赫兹焦平面阵列形态完好,表面平整,形变极小.

References

[1] Kim S M, Hatami F, Harris J S, *et al.* Biomedical terahertz imaging with a quantum cascade laser [J]. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2006, **88**:153903-1-153903-3.
 [2] Yamaguchi S, Fukushi Y, Kubota O, *et al.* Terahertz spectroscopy and detection of brain tumor in rat fresh-tissue samples; Conference on Optical Interactions with Tissue and Cells XXVI, 2015 [C]. San Francisco; SPIE, 2015: 93210o-1-93210o-7.

[3] Taylor Z D, Singh R S, Culjat M O, *et al.* Reflective terahertz imaging of porcine skin burns [J]. *OPTICS LETTERS*, 2008, **33**(11): 1258-1260.
 [4] Grossman E, Dietlein C, Ala-Laurinaho J, *et al.* Passive terahertz camera for standoff security screening [J], *APPLIED OPTICS*. 2010, **49**(19):106-120.
 [5] Lee A W M, Hu Qing. Real-time, continuous-wave terahertz imaging by use of a microbolometer focal-plane array [J], *OPTICS LETTERS*, 2005, **30**(19):2563-2565.
 [6] Laconte J, Iker F, Jorez S, *et al.* Thin films stress extraction using micromachined structures and wafer curvature measurements [J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, **79**: 219-226.
 [7] Lin I K, Zhang Y h, Zhang X. The deformation of microcantilever-based infrared detectors during thermal cycling [J], *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING*, 2008, **18**:1-9.
 [8] Wang H J, Deng H A, Chiang S Y, *et al.* Development of a process modeling for residual stress assessment of multilayer thin film structure [J], *Thin Solid Films*, 2015, **584**:146-153.
 [9] Ke C, Liu W, Talghader J J. Curvature compensation in micromirrors with high reflectivity optical coatings [J], *Microelectro mechanical Systems*, 2011, **10**(3):409-417.
 [10] Black S H, Sessler T, Gorden E, *et al.* uncooled detector development at Raytheon; Infrared Technology And Applications XXXVII, 2011 [C]. [S. 1]:SPIE, 2011:8012A-1~8012A-12.
 [11] Franek L, Jiang X Y. Orthogonal design of experiments for parameter learning [J], *Signal Processing*, 2013, **93**:1694-1704.
 [12] Yang Zhuo, Xu Xiang-dong, Ao tian-hong, *et al.* Simulation of structure for two-layer infrared microbolometers [J]. *Infrared and Laser Engineering*. (杨卓, 许向东, 敖天宏, 等. 双层红外微测辐射热计的微桥结构仿真. *红外与激光工程*), 2012, **41**(7):1677-1683.
 [13] Chou T L, Yang S Y, Chiang K N. Overview and applicability of residual stress estimation of film-substrate structure [J], *Thin Solid Films*, 2011, **519**: 7883-7894.
 [14] Huang H, Winchester K J, Suvorova A, *et al.* Effect of Deposition Conditions Mechanical Properties of Low-Temperature PECVD Silicon Nitride Films [J]. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A*., 2006, **435**: 453-459.

(上接 325 页)

[11] DING Nuo-Fan, DENG Hong-Mei, YANG Ping-Xiong, *et al.* Structure and optical properties of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ thin films fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Materials Letters*, 2012, **82**:71-73.

[12] ZHOU Wen-Liang, DENG Hong-Mei, CAO Hui-Yi, *et al.* Effects of Sm and Mn co-doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO_3 films prepared by a sol-gel technique [J]. *Materials Letters*, 2015, **144**:93-96.