

# Распад однородного состояния в $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$

© А.Н. Титов, Е.Г. Галиева, О.В. Антонова

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: physicsmet@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2009 г.

В окончательной редакции 28 сентября 2009 г.)

На примере системы  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  изучена устойчивость однородного состояния в материалах с поляронной зоной, заполненной более чем наполовину. Показано, что фактором, ограничивающим стабильность однородного состояния таких материалов, является изменение степени заполнения зоны проводимости вследствие термического уширения поляронной зоны. Этот фактор становится существенным при пересечении потолком поляронной зоны уровня Ферми. Показано, что распад однородного состояния приводит к выделению интеркаланта. Методом электронной просвечивающей микроскопии изучены морфология и структура выделений, образующихся при таком распаде в монокристаллах  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ .

Работа поддержана грантами РФФИ № 09-03-00053, CRDF RUX0-000005-EK-06/BP4M05 и программой Президиума РАН „Физические основы нанотехнологий магнитных, металлических, полупроводниковых и гибридных наноструктур, гетерофазных и низкоразмерных систем для спинтроники“.

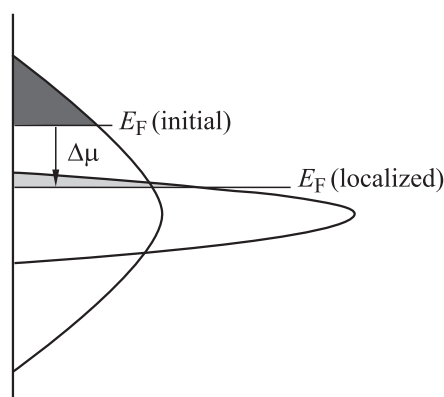
## 1. Введение

Интеркалатные соединения дихалькогенидов титана представляют собой исключительно удобные модельные системы для изучения влияния поляронной формы носителей заряда на термодинамику материала. К настоящему времени удалось в основном понять связь между величиной заряда интеркалированной примеси, численной характеристикой которого служит потенциал ионизации, с одной стороны, и энергией связи поляронной зоны (ПЗ) и устойчивостью однофазного состояния вблизи точки ее коллапса, с другой [1,2]. Установлено, что при заполнении поляронной зоны менее чем наполовину материал не может оставаться однофазным при коллапсе поляронной зоны (КПЗ), и этот процесс сопровождается фазовым переходом первого рода [1]. Причину этого легко понять из схемы, приведенной на рис. 1. Легко видеть, что термодинамически переход с КПЗ выгоден только при заполнении поляронной зоны более чем наполовину. В противном случае переход сопровождается повышением уровня Ферми при нагреве, что соответствует отрицательной энтропии процесса. В этом случае наблюдается распад однородного материала на области, обогащенные носителями до концентрации, обеспечивающей заполнение ПЗ не менее чем наполовину, и области, обедненные носителями. Такой переход наблюдался экспериментально во многих материалах на основе дихалькогенидов титана и циркония [3,4]: при нагревании до температуры КПЗ однородный материал распадался на фазы — обогащенную и обедненную интеркалированной примесью. В тех случаях, когда удавалось нагреть образец до еще более высоких температур, как например в случае  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$  [5], наблюдалось восстановление однородного состояния, видимо вследствие термического уширения ПЗ.

Наличие такого „обратного“ перехода заставляет задуматься о том, что будет происходить с материалом,

в котором ПЗ заполнена более чем наполовину, при нагреве до температур, обеспечивающих ее термическое уширение. С точки зрения используемой модели получить ответ можно, представив себе процесс, обратный изображенному на рис. 1. Очевидно, что энтропия такого процесса также будет отрицательна и в рамках однородного состояния он будет невозможен. Каковы должны быть продукты распада, чтобы процесс удовлетворял второму началу термодинамики? Очевидно, что одним из продуктов должна быть фаза, в которой ПЗ продолжает оставаться достаточно узкой, например, за счет уменьшения концентрации примеси, обеспечивающего уменьшения перекрытия ее орбиталей. Таким образом, в материалах с заполнением ПЗ более чем наполовину должно наблюдаться выделение интеркалированной примеси при нагреве.

Для экспериментальной проверки этого вывода оптимальной представляется система  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , наиболее



**Рис. 1.** Схема изменения энергии Ферми при КПЗ в материале с заполнением поляронной зоны более чем наполовину [1]. Уровень Ферми  $E_F$  при КПЗ понижается, обеспечивая выигрыш в свободной энергии и положительную энтропию процесса.

изученная с точки зрения спектра носителей заряда и кристаллической структуры. Как показано в [6], ПЗ в этом материале расположена на 0.3 eV ниже уровня Ферми и отделена от него небольшой щелью. Следует отметить, что в системе  $Fe_xTiSe_2$  действительно наблюдался фазовый переход со скачкообразным изменением характера проводимости и тепловым эффектом [7]. Однако никакого выделения посторонних фаз при этом не было отмечено. Такая ситуация может возникнуть в том случае, если выделения имеют дисперсную форму, не регистрирующуюся с помощью рентгеноструктурного анализа. Для выделений металлического железа и его соединений это обычная проблема. Поэтому настоящая работа направлена на установление наличия выделений и, если таковые действительно присутствуют, определение их природы.

В качестве метода прямого наблюдения состояния материала в области температур выше и ниже указанного перехода нами был выбран метод просвечивающей электронной микроскопии. Этот метод фактически не имеет ограничений, связанных с дисперсностью наблюдаемых объектов, однако требует наличия технологии приготовления тонких фольг. Фольги интеркалатных соединений представляется возможным приготовить, только используя их монокристаллы. Поэтому нам пришлось разработать методику как выращивания монокристаллов с регулируемым содержанием интеркаланта, так и приготовления фольг.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы выращивались методом газотранспортных реакций с иодом в качестве газа-носителя и использованием заранее синтезированного материала  $Fe_xTiSe_2$  в качестве исходной шихты. Перенос наблюдался на холодный конец ампулы. Следует отметить, что относительно легко выращиваются монокристаллы  $Fe_xTiSe_2$  с низким ( $x = 0.05-0.10$ ) и высоким ( $x = 0.4-0.5$ ) содержанием интеркаланта. Промежуточные составы получаются очень трудно. Вероятно, причиной этого служит близость примесной зоны к уровню Ферми ( $E_F$ ). Действительно, поскольку устойчивость материала определяется минимумом свободной энергии  $\Delta G$ , наиболее устойчивыми должны быть составы со слабой температурной зависимостью  $\Delta G$ . Это условие выполняется при слабой энергетической зависимости плотности состояний вблизи уровня Ферми. Однако в нашем случае близость примесной зоны с высокой плотностью состояний может оказывать существенное влияние на устойчивость материала. Это влияние мало в области низких концентраций железа, когда примесная зона отделена от уровня Ферми заметной щелью, значительно превосходящей термическое размытие уровня Ферми. В области же высоких концентраций примесная зона уже пересекает уровень Ферми [8], обеспечивая примерное равенство плотности состояний выше и ниже  $E_F$ .

Для приготовления фольг использовалось механическое расщепление кристаллов с помощью липкой ленты. При типичной толщине исходных кристаллов 30–50  $\mu m$  такой метод позволяет получить фольгу, прозрачную для электронного пучка, всего за 3–5 сколов. Отделение фольги от липкой ленты производили, растворяя клеевой слой в толуоле. При этом следили за тем, чтобы время растворения не превышало суток, поскольку погружение ленты в толуол на слишком большие времена приводит к разбуханию лавсановой основы и ее деформации, вызывающей деформацию фольги. Микроструктура исследовалась на электронном микроскопе JEOL JEM-200CX.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показано светопольное изображение фольги  $TiSe_2$ . Дифракционная картина удовлетворяет стандартной структурной модели диселенида титана [9]. Контраст, полученный на изображениях фольги  $TiSe_2$ , напоминает шестиугольные и четырехугольные дислокационные сетки сложной формы. Следовой анализ дислокационных линий показывает, что эти сетки главным образом располагаются в базисной плоскости.

Интеркаляция железом отражается на микроструктуре сменой дислокационных сеток на систему длинных параллельных дислокационных полос (рис. 3, *a*, *b*, 5, *a*). В работе [9] на основе структурных исследований с применением дифракции рентгеновских лучей и нейтронов утверждается, что внедрение железа при концентрациях, превышающих 25 mol.%, может приводить к моноклинному искажению решетки вследствие упорядочения атомов железа в цепочки. При меньших концентрациях моноклинное искажение не наблюдается. Однако нали-

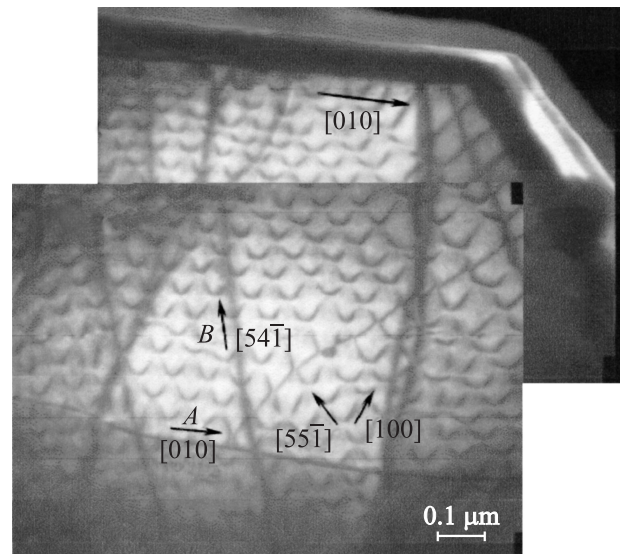
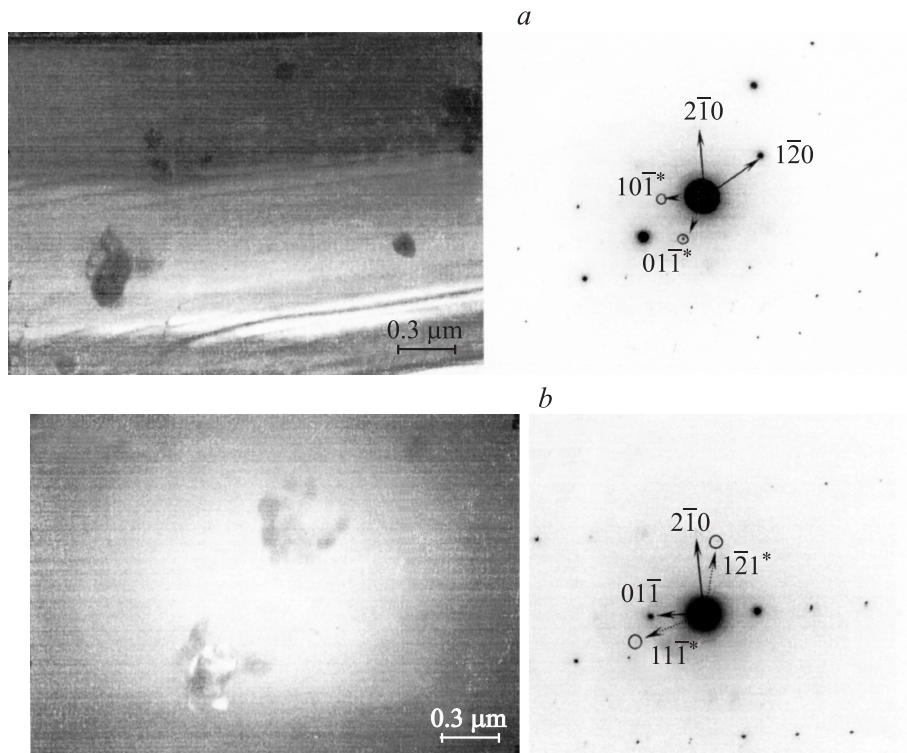
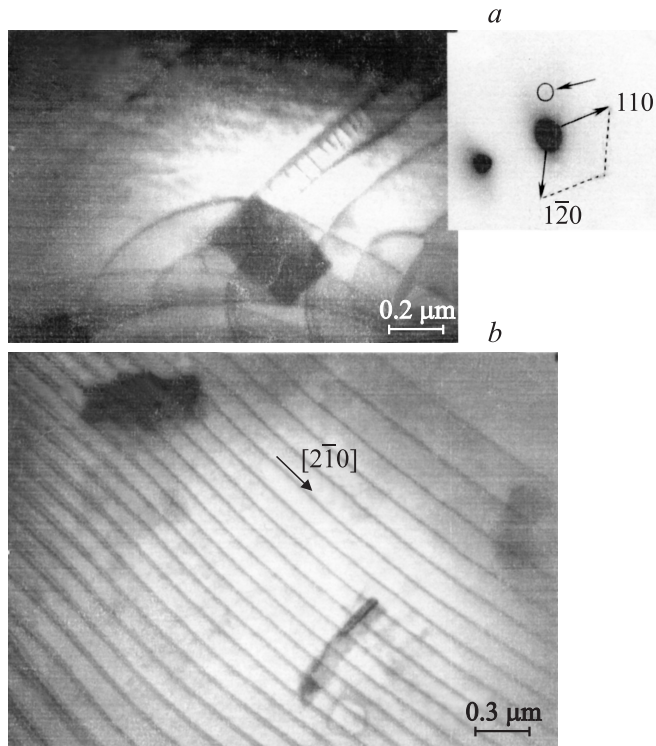


Рис. 2. Светопольное изображение, полученное с фольги  $TiSe_2$ , ось зоны [001]. Стрелками показаны направления дислокационных фрагментов.



**Рис. 3.** *a)* Светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина от  $\text{Fe}_{0.07}\text{TiSe}_2$  сразу после выращивания, изображение в плоскости фольги. *b)* Темнопольное изображение  $\text{Fe}_{0.07}\text{TiSe}_2$ , ось зоны основной решетки  $[122]$ , ось зоны  $\text{FeSe}_x$   $[123]$ . Контраст сформирован в рефлексе  $g = [1\bar{2}1]$ .

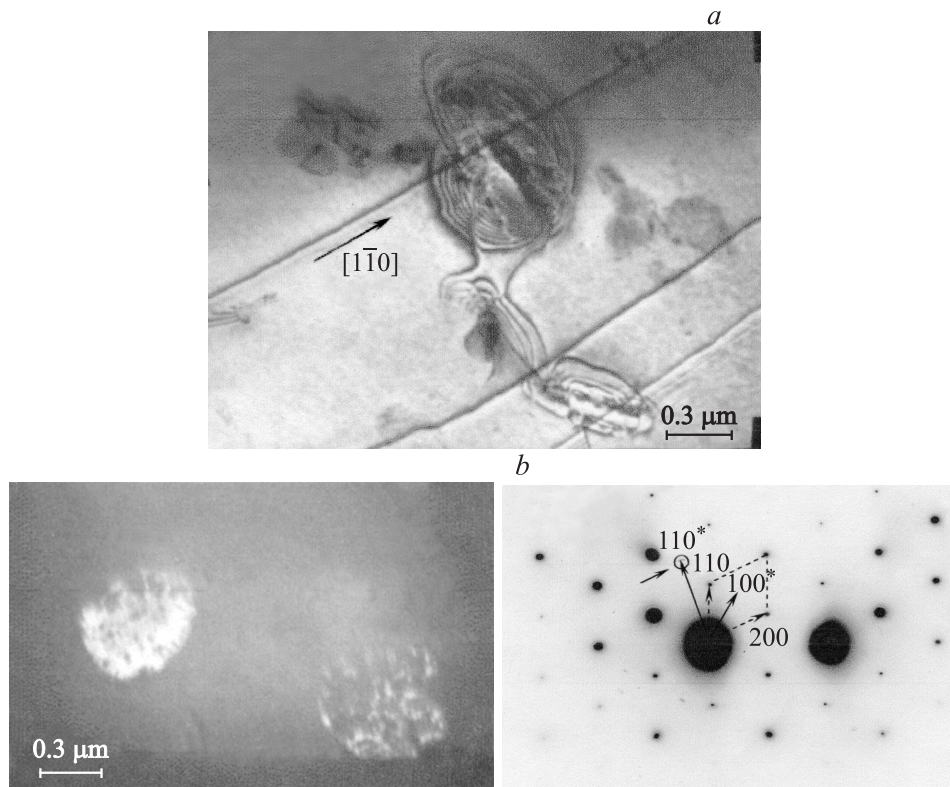


**Рис. 4.** *a)* Светлопольное изображение  $\text{Fe}_{0.4}\text{TiSe}_2$  сразу после выращивания, присутствуют включения дополнительной фазы. *b)* Дислокационная структура, представленная системой параллельных дислокационных линий, отмечено направление проекции  $[2\bar{1}0]$  дислокационных фрагментов на плоскость изображения (543).

чие оси симметрии третьего порядка в группе  $P\bar{3}m1$ , описывающей структуру решетки материнского  $\text{TiSe}_2$ , означает наличие трех эквивалентных ориентаций таких цепочек. Поэтому следует ожидать, что линейные участки цепочек атомов интеркаланта должны иметь конечную длину. Можно ожидать, что снижение концентрации железа будет приводить к уменьшению длины таких линейных участков и в пределе низких концентраций симметрия будет совпадать с симметрией исходного кристалла  $\text{TiSe}_2$ . В пределе коротких линейных участков дифракционные методы не чувствительны к моноклинным искажениям тригональной решетки, поскольку в области кристалла, создающей дифракционную картину, одновременно присутствуют фрагменты цепочек всех возможных ориентаций. Однако упорядочение атомов железа может влиять на дислокационную структуру. Действительно, во всех исследованных кристаллах, интеркалированных железом, наблюдается переход к одноосности дислокационных линий. Это может отражать тенденцию к упорядочению атомов железа в цепочки, не только начиная с  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  [9], но и при много меньших концентрациях интеркаланта ( $\text{Fe}_{0.07}\text{TiSe}_2$ ).

На рис. 3, *a* приведены светлопольное изображение и микродифракционная картина в плоскости фольги  $\text{Fe}_{0.07}\text{TiSe}_2$ . Дислокационная структура имеет вид параллельных линий. На изображении видны включения дополнительной фольги. На электронограммах помимо рефлексов основной фазы присутствуют дополнительные





**Рис. 5.** *a*) Светлопольное изображение, полученное с фольги  $Fe_{0.5}TiSe_2$  сразу после выращивания, ось зоны  $[001]$ . *b*) Темнопольное изображение  $Fe_{0.5}TiSe_2$ ,  $g = [110]$ . Плоскость образца наклонена на  $8^\circ$ . Сечение обратной решетки представляет собой суперпозицию сечения  $(001)$  исходной матрицы  $Fe_xTiSe_2$  и сечения  $(001)$  дополнительной фазы  $FeSe_2$ .

рефлексы, которые индуцируются в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки ( $a = 4.74 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.87 \text{ \AA}$ ), соответствующими фазе  $Fe_{1-z}Se$ .

Проверка того, что дополнительные рефлексы принадлежат выделившейся фазе, а не являются следствием моноклинного упорядочения железа, была осуществлена путем наклона фольги. Найденное направление оси зоны отражающих плоскостей дополнительной фазы  $Fe_{1-z}Se$  составляют с осью зоны плоскостей этой же фазы при первоначальной ориентировке угол, соответствующий углу наклона кристалла (рис. 3, *b*). Темнопольное изображение, представленное на рис. 3, *b*, сформировано в рефлексе  $g = [1\bar{2}1]$ , принадлежащем дополнительной фазе. Видно, что область выделения оказывается в отражающем положении. Это означает, что дополнительные рефлексы действительно принадлежат данной фазе.

В образце  $Fe_{0.2}TiSe_2$  не обнаружено выделений, микроструктура представлена протяженными параллельными дислокациями.

На светлопольных изображениях  $Fe_{0.4}TiSe_2$  присутствуют вкрапления правильной четырехугольной формы (рис. 4). На соответствующей электронограмме имеется дополнительный рефлекс, характеризующийся межплоскостным расстоянием  $d = 2.76 \text{ \AA}$ , соответствующим плоскости  $(002)$  тетрагональной фазы  $Fe_{1+z}Se$ .

В монокристалле  $Fe_{0.5}TiSe_2$  видны включения дополнительной фазы, на электронограммах присутствуют

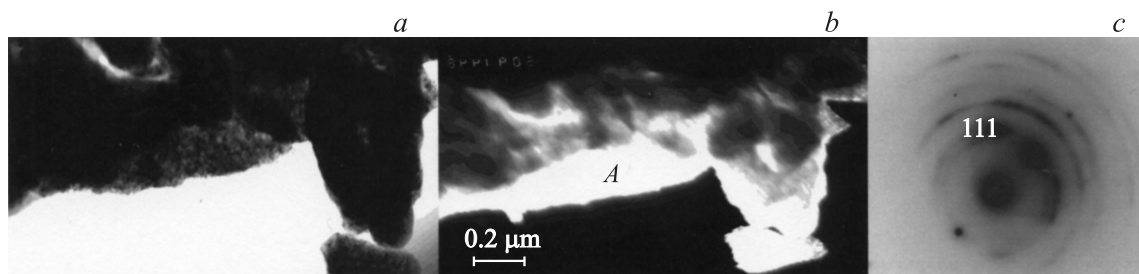
дополнительные рефлексы, которые идентифицируются как принадлежащие тетрагональному селениду железа. На рис. 5, *b* приведено темнопольное изображение, полученное в одном из дополнительных рефлексов  $(110)$ , при этом включения подсвечиваются, что доказывает принадлежность этих рефлексов дополнительной фазе. При наклоне углы между осями зон отражающих плоскостей дополнительной фазы совпадают с углами наклона фольги, что подтверждает правильность индирования дополнительных рефлексов.

Поскольку присутствие фазы селенида железа, вероятнее всего, является следствием термической обработки, можно ожидать, что дополнительные отжижки способствуют дальнейшему выделению железа.

Для проверки этого кристаллы  $Fe_{0.4}TiSe_2$  были подвергнуты серии отжигов. Сравнение морфологии исходного кристалла (рис. 4), кристалла, отожженного при  $330^\circ\text{C}$  в течение недели (рис. 6, *a*) и ступенчато отожженного от  $80$  до  $500^\circ\text{C}$  через каждые  $100^\circ\text{C}$  (при каждой температуре образцы находились в течение суток), показывает, что повышение температуры отжига приводит к увеличению количества выделившейся фазы (рис. 6, *b*). На микродифракционных картинах отожженных кристаллов присутствуют рефлексы от включений, практически размытые в кольца, что указывает на разориентацию зерен выделившейся фазы. Межплоскостные расстояния, определенные по этим кольцам, соответ-



**Рис. 6.** *a)* Светлопольное изображение фольги кристалла  $\text{Fe}_{0.4}\text{TiSe}_2$  после отжига при  $330^\circ\text{C}$  в течение недели. *b)* Светлопольное изображение и соответствующая микродифракционная картина кристалла  $\text{Fe}_{0.4}\text{TiSe}_2$ , подвергнутого ступенчатому отжигу.



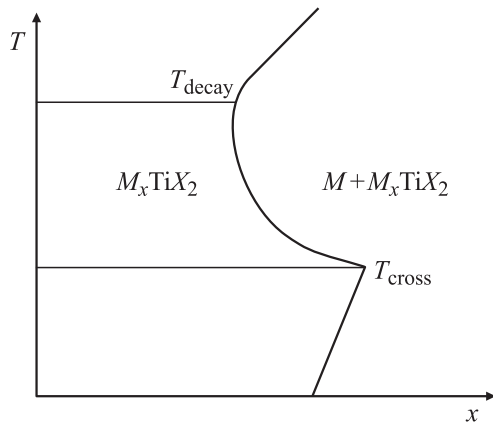
**Рис. 7.** Светлопольное (*a*) и темнопольное (*b*) изображения фольги  $\text{Fe}_{0.4}\text{TiSe}_2$ , подвергнутой ступенчатому отжигу. На микродифрактограмме (*c*) видны рефлексы, практически размытые в кольца с межплоскостными расстояниями, характерными для тетрагональной структуры  $\text{FeSe}_x$ .

ствуют кристаллографическим плоскостям (002), (111), (210) тетрагональной фазы  $\text{Fe}_{1+z}\text{Se}$ . На рис. 7 представлены светлопольное (*a*) и темнопольное (*b*) изображения, темнопольное изображение сформировано в размытом рефлексе  $g = [111]$ , принадлежащем дополнительной фазе. Видно, что на темнопольном изображении подсвечивается наиболее тонкая область включения *A*. Это означает, что дополнительная фаза формируется в форме пленки. Таким образом, ступенчатый отжиг действительно приводит к увеличению количества выделившейся фазы.

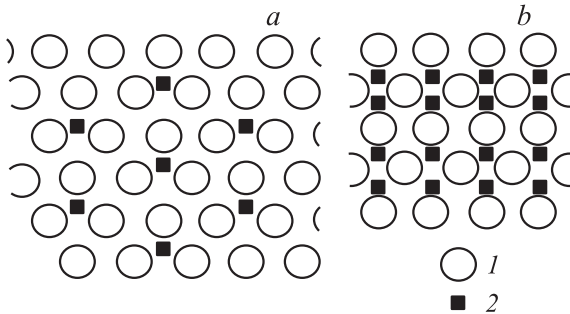
Анализ дифракционных картин позволяет изучить структуру выделившейся фазы. В случае малого содержания выделений дополнительная фаза обладает структурой  $\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$  с гексагональной решеткой, в случае большого содержания выделений дополнительная фаза формируется в виде тетрагональной модификации  $\text{Fe}_{1+z}\text{Se}$ . Согласно фазовой диаграмме системы  $\text{Fe}-\text{Se}$  [10], тетрагональная модификация  $\text{FeSe}$  находится в равновесии с металлическим  $\text{Fe}$ , тогда как формирование гексагональной модификации требует большей концентрации селена. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что исходно выделяется не селенид железа, а металлическое железо. В селенид железа оно превращается, захватывая селен из насыщенного пара над поверхностью кристалла, существующего вследствие

термической диссоциации  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ . Тогда результирующий состав включений должен определяться отношением количества селена, образующего насыщенный пар, к количеству выделившегося железа, и сдвиг состава выделений в сторону повышения содержания железа при увеличении общего количества выделений выглядит вполне естественно.

Как видно из рис. 3–6, увеличение содержания железа в исходном материале  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  приводит к увеличению содержания включений при тех же температурах. Представляется, что это может быть связано с уширением примесной зоны вследствие усиления перекрытия орбиталей примесных центров [8]. Ясно, что уширение примесной зоны должно приводить к уменьшению щели между ее потолком и уровнем Ферми. Следовательно, температура начала выделения железа при нагревании должна понижаться. Очевидно, что это приводит к увеличению содержания выделившейся фазы по мере увеличения концентрации интеркаланта при тех же термических условиях. Все это позволяет предположить схему положения границы равновесия интеркалатного материала с интеркалируемым металлом в том случае, когда интеркаляция сопровождается формированием поларонов. Такая схема показана на рис. 8. На схеме точка, отмеченная как  $T_{\text{cross}}$ , соответствует температуре, при которой потолок ПЗ пересекает уровень Ферми вслед-



**Рис. 8.** Схема обобщенной фазовой диаграммы материалов с поляронным типом носителей заряда и ПЗ, заполненной более чем наполовину.  $T_{cross}$  — температура, при которой потолок ПЗ пересекает уровень Ферми вследствие термического уширения,  $T_{decay}$  — температура снижения степени локализации поляронов до такой степени, что дальнейшее уширение ПЗ уже не вносит заметного вклада в термодинамические функции материала. При температурах выше  $T_{decay}$  и ниже  $T_{cross}$  поведение термодинамических функций не отличается от их поведения для обычных твердых растворов.



**Рис. 9.** Относительное расположение решеток основной ( $TiSe_2$ ) и дополнительной ( $FeSe$ ) фаз в гексагональной (а) и тетрагональной (b) модификациях. 1 — атомы селена основной фазы, 2 — позиции атомов селена, входящих в состав  $FeSe$ .

ствии термического уширения (рис. 1) и в которой начинается выделение интеркаланта. Дальнейший нагрев, обеспечивая уширение ПЗ, приводит к дальнейшему выделению интеркаланта до состава, обеспечивающего выполнение второго начала термодинамики, т.е. до состава, обеспечивающего отсутствие пересечения ПЗ с уровнем Ферми. Наконец, в высокотемпературном пределе ПЗ становится настолько широкой, что ее вклад в общую плотность состояния оказывается пренебрежимо мал и температурная зависимость границы равновесия  $M_xTiSe_2/M$  приобретает традиционный вид. Возможен, впрочем, и другой механизм прекращения выделения интеркаланта. Согласно ему, точка  $T_{decay}$  связана с термической диссоциацией поляронов (ковалентных комплексов  $Ti-M-Ti$ ), когда кинетическая энергия электронов становится больше энергии их связи с поляроном.

Положение границы равновесия  $M_xTiSe_2/M$  в высокотемпературном пределе еще нуждается в уточнении.

Анализ дифракционных картин позволяет изучить ориентацию включений  $FeSe$  относительно основного кристалла  $Fe_xTiSe_2$ . Как в случае гексагонального, так и в случае тетрагонального  $FeSe$  выделения оказываются когерентно связаны с решеткой основной фазы в тех случаях, когда они имеют форму отдельных небольших зерен.

В случае гексагонального  $Fe_{1-z}Se$  параметр  $a$  элементарной ячейки  $FeSe$  соответствует  $a_0\sqrt{3}$ , где  $a_0$  — параметр  $TiSe_2$ . Поскольку единственным свободным пространством в кристалле  $TiSe_2$  является ван-дер-ваальсова щель между слоями  $Se-Ti-Se$ , наиболее вероятным местом расположения выделений оказывается именно это пространство, координированное с обеих сторон гексагонально упорядоченными слоями селена. На рис. 9, а схематично представлено расположение атомных позиций дополнительной фазы относительно атомов селена, образующих гексагональную решетку.

Оси  $[001]$  гексагональной и тетрагональной решеток включений селенида железа совпадают с направлением нормали к плоскости титана в решетке  $Fe_xTiSe_2$ . Взаимная ориентация плоскостей  $(001)$  решеток основной фазы  $Fe_xTiSe_2$  и дополнительной фазы селенида железа может быть определена из электронограммы при нормальном падении первичного пучка. При таком положении сечения обратных решеток основной  $Fe_xTiSe_2$  и тетрагональной  $Fe_{1+z}Se$  фаз развернуты на  $30^\circ$ , т.е. тетрагональная фаза  $Fe_{1+z}Se$  расположена таким образом, что ось  $(110)Fe_xTiSe_2$  параллельна оси  $(100)Fe_{1+z}Se$ . Ориентировка атомов включения тетрагонального  $Fe_{1+z}Se$  относительно гексагонального слоя селена показана на рис. 9, b.

#### 4. Заключение

Анализ модели температурной зависимости ширины поляронной зоны, хорошо зарекомендовавшей себя при описании термодинамики интеркалатных материалов со слабо заполненной поляронной зоной, показывает, что для материалов с полностью заполненной поляронной зоной должен существовать интервал температур, в котором нагрев приводит к выделению интеркаланта. Проверка этого положения, выполненная в настоящей работе на примере системы  $Fe_xTiSe_2$ , полностью подтверждает его справедливость. Действительно, даже в столь однородных образцах, как монокристаллы, наблюдается выделение бинарной фазы  $FeSe_x$ . Анализ влияния концентрации интеркалированного железа и режима термообработки на состав выделяющейся фазы позволяет предложить обобщенную схему фазовой диаграммы материалов с поляронным типом локализации носителей заряда и заполненной поляронной зоной. Видимая неквазибинарность этой фазовой диаграммы связывается с кинетическим эффектом захвата селена из насыщенного

пара над поверхностью кристалла дисперсными выделениями металлического железа. Определены ориентационные соотношения между выделяющейся фазой и основной решеткой. Показано, что возможно получение когерентно связанных сверхрешеток.

Сверхпроводимость, обнаруженная в  $\text{FeSe}_x$  [11], позволяет объяснить наблюдавшийся сверхпроводящий переход в системе  $\text{Fe-TiSe}_2$  [12] как результат сверхпроводимости включений тетрагональной фазы  $\text{Fe}_{1+z}\text{Se}$ .

Таким образом, в настоящей работе получены подтверждения правильности модели влияния поляронного состояния носителей заряда на фазовую диаграмму и показана возможность использования такого рода материалов для конструирования сверхрешеток с важными функциональными свойствами.

## Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 425 (2000).
- [2] С.Г. Титова, А.Н. Титов. ФТТ **49**, 60 (2007).
- [3] А.Н. Титов. ФТТ **50**, 1096 (2008).
- [4] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 1968 (2003).
- [5] А.Н. Титов, С.Г. Титова. ФТТ **43**, 605 (2001).
- [6] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidad, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. Phys. Rev. B **73**, 085 111 (1) (2006).
- [7] Е.Г. Галиева, Н.А. Данилова, С.В. Пряничников, С.Г. Титова, А.Н. Титов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров. ФТТ **50**, 303 (2008).
- [8] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещёв, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 1628 (2004).
- [9] G. Calvarin, J.R. Gavarr, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. Rev. Phys. Appl. **22**, 1131 (1987).
- [10] H. Okamoto. J. Phase Equilib. **12**, 383 (1991).
- [11] T.M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov, C. Felser, Q. Xu, H. Zandbergen, Y.S. Hor, J. Allred, A.J. Williams, D. Qu, J. Checkelsky, N.P. Ong, R.J. Cava. Phys. Rev. B **79**, 14 522 (2009).
- [12] A.N. Titov, V.I. Konstantinov, V.N. Neverov, E.A. Neifeld, L.S. Krasavin. J. Supercond. Nov. Magn. **19**, 73 (2006).