

Исследование магнитного фазового расслоения в керамике $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии

© Р.М. Еремина¹, И.И. Нигьматуллина², В.В. Парфенов², Ш.З. Ибрагимов²,
А.В. Пятаев², Р.А. Назипов²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН,
Казань, Россия

² Казанский государственный университет,
Казань, Россия

E-mail: rushana@kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2010 г.)

Исследованы структурные и магнитные свойства керамики $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2-0.4$) методами ЭПР, мессбауэровской спектроскопии и дифференциального термомагнитного анализа. Обнаружено магнитное фазовое расслоение в структурно-однофазных образцах.

1. Введение

Магнитно-неоднородное состояние в твердых растворах $R_{1-y}A_y\text{MnO}_3$, где R — редкоземельный катион, A — двухвалентный катион, возникает вследствие фрустрации магнитных моментов, вызванной конкуренцией ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий, близких друг к другу по величине. Подавление фрустраций магнитных моментов внешним полем и переход системы в магнитно-однофазное состояние являются причиной аномально высоких величин гальвано- и термомагнитных явлений в редкоземельных манганитах со структурой перовскита [1]. Максимальное значение отрицательного магнитосопротивления наблюдается обычно (но не обязательно) при температурах, близких к температуре Кюри. Следовательно, ферромагнитные кластеры возникают как в антиферромагнитной, так и в парамагнитной матрице. Такое магнитное фазовое расслоение наблюдалось нами ранее [2,3] в барий- и стронций-замещенных манганитах лантана методом ЭПР, а в ферроманганитах лантана и неодима $\text{Ln}_{1-y}A_y\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$; $A = \text{Pb}, \text{Sr}$) это расслоение было обнаружено методом мессбауэровской спектроскопии [4,5]. Целью настоящей работы являлось исследование структурных и магнитных свойств, мессбауэровских и ЭПР-спектров стронцийзамещенных ферроманганитов европия. Выбор европия обусловлен тем, что он может находиться в двух валентных состояниях (Eu^{2+} и Eu^{3+}), причем у трехвалентного европия полный момент $J = 0$, т.е. в спектрах ЭПР будет отсутствовать сигнал от этих ионов. Кроме того, это дает возможность исследовать образцы методом мессбауэровской спектроскопии не только на изотопе ^{57}Fe , но и на изотопе европия ^{151}Eu .

2. Образцы и методика эксперимента

Ферроманганиты $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ приготовлены по стандартной керамической технологии из смеси

оксидов Eu_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и углекислого стронция SrCO_3 . Окись железа была обогащена изотопом ^{57}Fe до 25% для лучшей регистрации мессбауэровских спектров. Синтез выполнялся в три этапа с промежуточными помолками и прессованием шихты при давлении 18 МПа. Температура окончательного синтеза 1573 К. Общее время синтеза 30 h, охлаждение после каждого спекания вместе с печью.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на дифрактометре МД-10. Мессбауэровские спектры получены при комнатной температуре на изотопах ^{57}Fe и ^{151}Eu и обработаны с помощью стандартной программы UNIVEMMS. Термомагнитный анализ образцов производился на установке дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА), основанной на методе Фарадея. Измерительная схема позволяет определять как абсолютную величину магнитного момента образца, так и изменение магнитного момента образца в зависимости от температуры (dM/dT). Максимальная индукция магнитного поля 0.2 Т, чувствительность по магнитному моменту $5 \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ в поле 0.2 Т. Измерение температурной зависимости намагниченности насыщения (магнитного момента насыщения M_S) образцов выполнено в температурном интервале 100–900 К.

Измерения спектров ЭПР в керамике $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ проведены на спектрометре Bruker EMX в температурном диапазоне от 100 до 400 К на частоте 9.4 GHz. Измерения при комнатной температуре на частоте 34 GHz проведены на спектрометре Varian E-112.

3. Кристаллическая структура и мессбауэровские спектры ферроманганитов европия

Дифрактограммы всех образцов после третьего (окончательного) спекания соответствуют орторомбически искаженной структуре перовскита, аналогичной структу-

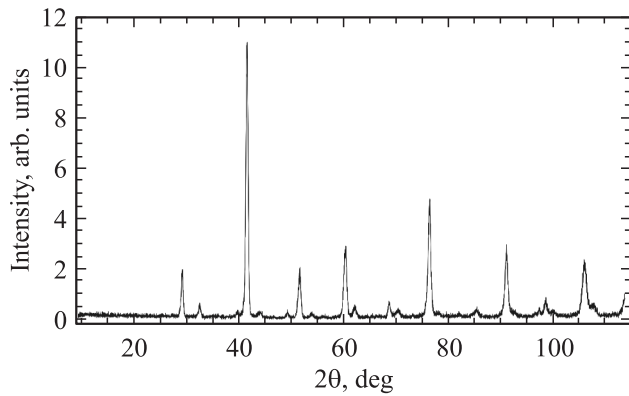


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ (FeK_α -излучение).

ре манганитов $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [6] (рис. 1). Следов других фаз в дифрактограммах в пределах точности метода не обнаружено.

В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки образцов. Значения „фактора толерантности“ t , указывающего на степень отклонения кристаллической структуры от кубической,

$$t = \frac{r_a + r_0}{(r_b + r_0)\sqrt{2}},$$

где r_a, r_b, r_0 — соответственно ионные радиусы катионов A, B и кислорода, для этой серии образцов составляют 0.79–0.80 и отвечают области устойчивости орторомбической фазы в перовскитах.

Таблица 1. Постоянные кристаллической решетки и фактор толерантности ферроманганитов РЗЭ

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	t
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	5.354	5.891	7.357	0.79
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	5.382	5.874	7.459	0.79
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	5.415	5.875	7.399	0.79
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$	5.394	5.811	7.427	0.80
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	5.374	5.861	7.407	0.80
$\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	5.444	5.453	7.728	0.81

Примечание. Погрешность (не более): $a, b, c — 0.001 \text{Å}$, $t = 0.01$.

Из этой таблицы видно, что параметры кристаллической решетки практически не зависят от величины замещения марганца железом в диапазоне изученных концентраций последнего. Очевидно, что это является следствием близости ионных радиусов $3d$ -катионов. Если теперь сравнить параметры решетки для $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ и идентичного ему по составу ферроманганита неодима, то можно видеть, что степень орторомбического искажения для $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ в плоскости ab больше, чем для ферроманганита неодима.

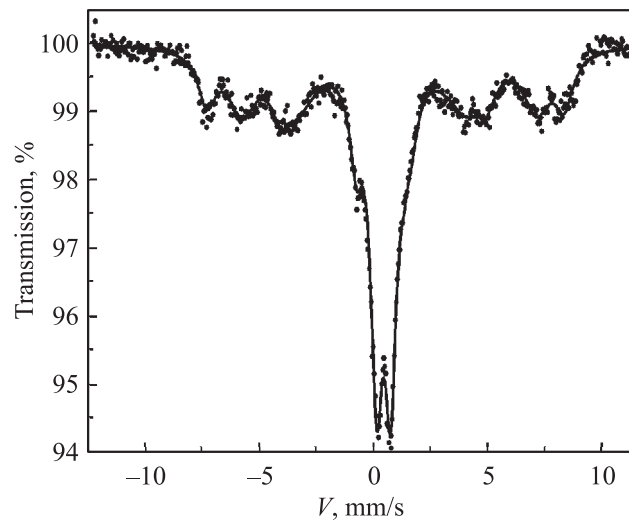


Рис. 2. Мессбауэровский спектр $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ($T = 297 \text{K}$) на изотопе ^{57}Fe .

Мессбауэровские спектры на изотопе ^{57}Fe для образцов с $x = 0.2$ и 0.25 хорошо описываются квадрупольным дублетом. При увеличении концентрации железа кроме „парамагнитных“ дублетов в спектре проявляются магнитные фазы в виде нескольких секстетов. Так, в образце с содержанием железа $x = 0.35$ спектр описывается уже одним дублетом и двумя секстетами. Доля парамагнитной фазы составляет 50%. При дальнейшем увеличении содержания железа ($x = 0.4$) относительная интенсивность квадрупольного дублета уменьшается и составляет 34%. В табл. 2 приведены мессбауэровские параметры ферроманганитов европия и для сравнения параметры мессбауэровских спектров ферроманганитов неодима [5].

Таблица 2. Мессбауэровские параметры образцов $\text{R}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

R	x	Компонента	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	S_{exp} , %	
Eu	0.2	Д	0.42	0.61	—	100	
		Д	0.45	0.55	—	100	
	0.35	C ₁	0.36	0.03	460	43	
		C ₂	0.42	0.11	381	7	
		Д	0.45	0.54	—	50	
		C ₁	0.46	0.08	486	15	
0.4	C ₂	0.49	0.38	401	51		
	Д	0.42	0.60	—	34		
	Nd	0.2	C ₁	0.35	0.07	448	19
		C ₂	0.38	0.00	379	13	
Д		0.35	0.45	—	68		
0.4	C ₁	0.33	0.06	448	7		
	C ₂	0.36	0.05	412	10		
	C ₃	0.38	0.03	387	14		
	C ₄	0.39	−0.01	364	14		
	C ₅	0.39	−0.04	335	15		
	Д	0.36	0.48	—	40		

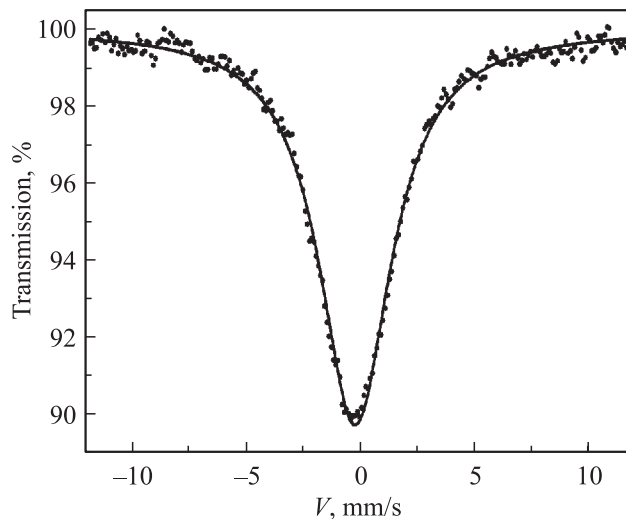


Рис. 3. Мессбауэровский спектр $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ($T = 297\text{ K}$) на изотопе ^{151}Eu .

Отметим, что в ферроманганитах неодима $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ магнитная сверхтонкая структура проявлялась в мессбауэровских спектрах уже при $x = 0.2$. Величина изомерного сдвига для всех компонент (как дублетов, так и секстетов) соответствует трехвалентному железу. Величина квадрупольного расщепления (QS) для дублетов в спектрах $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ составляла 0.45–0.48 в зависимости от состава, тогда как для $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ квадрупольное расщепление практически не меняется при изменении состава и в 1.5 раза больше, чем для ферроманганитов неодима. Это свидетельствует о большей деформации кислородного октаэдра вокруг мессбауэровского изотопа, что хорошо согласуется с данными РСА. Мессбауэровские спектры образцов на изотопе ^{151}Eu представляют собой одиночные, незначительно уширенные линии. Величина эффективного изомерного сдвига $IS_{\text{eff}} = -0.260 \pm 0.013\text{ mm/s}$ (относительно Eu_2O_3) соответствует ионам европия в состоянии Eu^{3+} (рис. 3).

Таким образом, можно констатировать, что в структурно-однофазных образцах ферроманганитов при концентрации катионов железа, превышающей 0.3 на формульную единицу, наблюдается магнитное фазовое расслоение — в спектрах проявляется набор секстетов, соответствующий магнитно-упорядоченной фазе. Но тип магнитного упорядочения в ней установить только по мессбауэровским измерениям нам не удалось — магнитная сверхтонкая структура (СТС) будет наблюдаться и в случае ферромагнитного, и в случае антиферромагнитного упорядочения. Квадрупольные дублеты в мессбауэровских спектрах могут соответствовать как парамагнитному состоянию образца, так и „суперпарамагнитному“ — наличию в образцах микро- и нанокластеров с ферромагнитным упорядочением. Поэтому нами были выполнены магнитные измерения, в том числе методом ДТМА, и исследование спектров ЭПР.

4. Термомагнитный анализ образцов

На рис. 4 представлены температурные зависимости магнитного момента $M_S(T)$ и его первой производной по температуре $dM_S/dT(T)$ для образцов $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ и $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. Значения магнитных моментов нормированы на вес образца. В табл. 3 приведены значения магнитных моментов образцов и полученные из данных по $M_S(T)$ и $dM_S/dT(T)$ характеристические температуры.

Таблица 3. Магнитные моменты образцов при температурах 100 и 300 К (в скобках указано значение магнитных моментов в μ_B на формульную единицу)

Соединение	$M_S, \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$		T_B, K	T_C, K
	100 K	300 K		
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	1.63 (0.064)	0.60 (0.024)	680	870
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	1.00 (0.04)	0.32 (0.012)	615	855
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	0.61 (0.024)	0.20 (0.008)	630	870
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$	0.99 (0.04)	0.50 (0.02)	715	880
$\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.72 (0.032)	0.35 (0.013)	700	870

Для всех образцов на зависимостях $M_S(T)$ наблюдается резкий спад магнитного момента, типичный для суперпарамагнитных кластеров. В случае ДТМА к суперпарамагнитным частицам относятся те, время релаксации которых сопоставимо со временем эксперимента. В установке ДТМА измерения проводятся при непрерывной развертке температуры с постоянной скоростью: экспериментальные значения M_S измеряются через 3 с. Это приводит к тому, что при достижении определенной температуры (которая ниже температуры Кюри) частица начинает вести себя как суперпарамагнетик (такая температура T_B называется блокирующей), ферро- или ферримагнитное состояние частицы сохраняется, а вре-

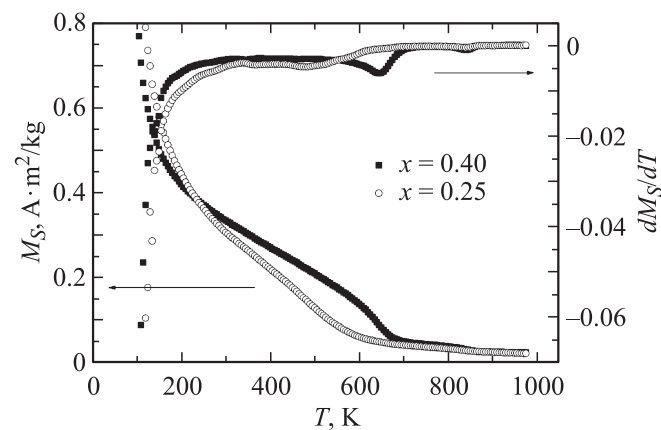


Рис. 4. Температурные зависимости магнитного момента $M_S(T)$ и его первой производной по температуре $dM_S/dT(T)$ для образцов $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.25, 0.4$).

ма релаксации становится меньше времени эксперимента. Время релаксации определяется объемом частицы. Вследствие разброса частиц по размерам это приводит к спектру блокирующих температур, обусловленному этим разбросом. В табл. 3 приведены максимальные значения температуры T_B для каждого из образцов. В последнем столбце табл. 3 приведено значение температуры T_C , соответствующее пику на кривых ДТМА, приблизительно одинаковое для всех образцов. Наиболее близкой эта температура оказывается к температуре Кюри для магнетита Fe_3O_4 .

По-видимому, какое-то количество этой фазы в образцах имеется, хотя методом РСА и мессбауэровской спектроскопии обнаружить ее не удастся. Связано это с тем, что для РСА и мессбауэровской спектроскопии предел чувствительности по содержанию исследуемой фазы около 1% от объема всей пробы. Для ДТМА предел чувствительности в первую очередь определяется намагниченностью насыщения фазы. Например, для магнетика с $M_S \approx 90 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ предельная концентрация, определяемая ДТМА, составляет не менее $10^{-3} \%$.

Совместный анализ данных ДТМА и мессбауэровской спектроскопии позволяет предположить, что в образцах с $x = 0.2$ и 0.25 ферромагнитные кластеры малого размера существуют в парамагнитной матрице, ее температура Кюри (Нееля) ниже комнатной температуры, при которой измерялись мессбауэровские спектры. Сами спектры в этом случае представляют суперпозицию квадрупольных дублетов от кластеров. При большей концентрации катионов Fe^{3+} магнитная СТС мессбауэровских спектров отвечает сигналу от матрицы, находящейся в антиферромагнитном состоянии. Действительно, при содержании „магнитной“ фазы 66%, как это имеет место в образце с $x = 0.4$, его магнитный момент должен быть существенно больше чем $0.013 \mu_B$ на формульную единицу при $T = 300 \text{ K}$ (табл. 3).

5. ЭПР-спектроскопия ферроманганитов европия

Спектры ЭПР в X-диапазоне исследованы для образца $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ в температурном интервале 100–300 К. При низких температурах спектр ЭПР состоит из двух линий. Температурные зависимости резонансных значений магнитного поля приведены на рис. 5. Положение линии сигнала с $g_{\text{eff}} \approx 1.99$ практически не зависит от температуры. Эффективный g -фактор второй линии уменьшается от 3.4 при 100 К до 2.43 при 250 К. Температурная зависимость интегральных интенсивностей двух линий приведена на рис. 6.

Спины ионов марганца и железа в ферроманганитах европия связаны изотропным обменным взаимодействием, которое сужает линию ЭПР в парамагнитной фазе, а g -факторы ионов марганца и железа приблизительно равны 2. Поэтому мы полагаем, что линия в $g_{\text{eff}} \approx 1.99$ в спектре ЭПР связана с ионами марганца и железа

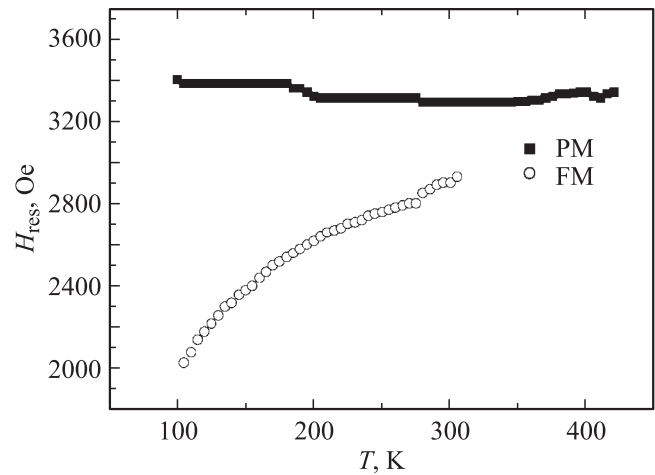


Рис. 5. Температурные зависимости резонансных значений магнитного поля спектра ЭПР для образца $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ в X-диапазоне. РМ — сигнал парамагнитного резонанса, FM — сигнал ферромагнитного резонанса.

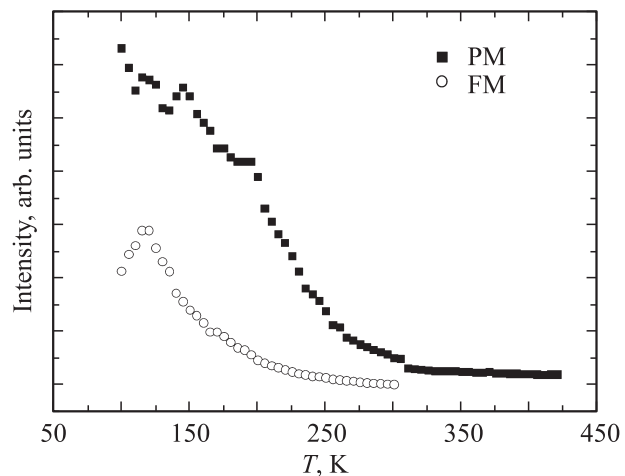


Рис. 6. Температурная зависимость интегральных интенсивностей двух линий в спектре ЭПР X-диапазона для образца $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$. РМ и FM — то же, что на рис. 5.

в парамагнитном состоянии. Вторая линия, по нашему мнению, относится к ферромагнитным кластерам, которые наблюдаются в парамагнитной матрице при температурах, превышающих температуру Кюри последней. Интегральная интенсивность этой линии имеет максимум при температуре около 120 К, которая соответствует температуре блокировки T_{B1} [7]. При той же температуре наблюдается максимум в температурной зависимости ширины линии сигнала ферромагнитного резонанса. При повышении температуры до 300 К ширина линии ферромагнитного сигнала уменьшается примерно в 3 раза от величины 1100 Ое при 120 К до 300 Ое при комнатной температуре. Ширина линии парамагнитного сигнала матрицы растет от 1100 до 1300 Ое в интервале 100–145 К, не меняется при температу-

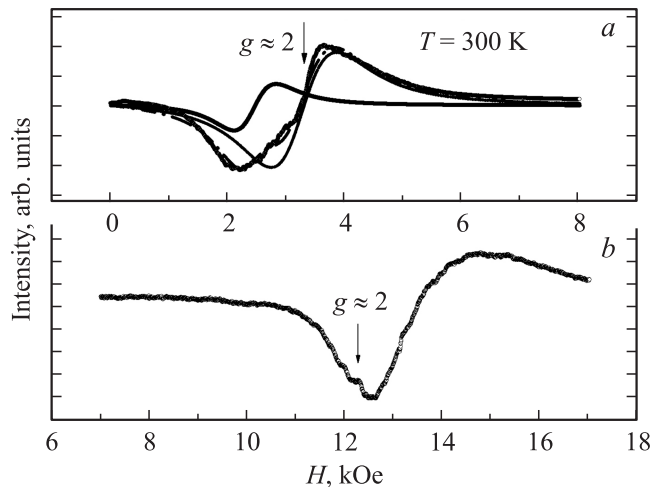


Рис. 7. Вид спектра ЭПР в X -диапазоне (а) и Q -диапазоне (b) для $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ при комнатной температуре. Стрелками показано положение в спектре, соответствующее $g = 2$. Кружками показаны точки экспериментального спектра. Штриховая линия относится к парамагнитному сигналу, пунктирная линия связана с ферромагнитным сигналом. Сплошная линия — их сумма.

рах от 145 до 200 К, а при повышении температуры до 300 К уменьшается примерно в 2 раза и при дальнейшем возрастании температуры остается постоянной. Заметим, что в лантан-бариевых и лантан-кальциевых манганитах такой сложной температурной зависимости ширины линии парамагнитного резонанса не наблюдается, она растет практически линейно с повышением температуры [8]. Такое различие в поведении ширины линии в ферроманганитах и манганитах обусловлено, по нашему мнению, тем, что в ферроманганитах затруднен кинетический обмен между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Действительно, удельное сопротивление в ферроманганитах на два-три порядка больше, чем в манганитах при той же концентрации диамагнитного катиона.

На рис. 7 приведены спектры ЭПР в X - и Q -диапазонах для $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, измеренные при комнатной температуре. На частоте 34 GHz (Q -диапазон) в спектре ЭПР наблюдаются две линии: одна — с $H_{\text{res1}} \approx 10\,300$ Oe ($g_{\text{eff}} \approx 2.39$), вторая — с $H_{\text{res2}} \approx 13\,500$ Oe ($g_{\text{eff}} \approx 1.84$). Сплошной линией на рис. 7 показан спектр ЭПР X -диапазона (9.4 GHz), рассчитанный в предположении, что он сформирован двумя линиями с величинами резонансных магнитных полей $H_{\text{res1}} \approx 2480$ Oe и $H_{\text{res2}} \approx 3230$ Oe, что соответствует эффективным g -факторам 2.71 и 2.08. Эффективные значения g -факторов линий в X - и Q -диапазонах не совпадают. Мы связываем это с тем, что линия с эффективным g -фактором 2.71 при 9.4 GHz и 2.39 при 34 GHz является сигналом магнитного резонанса. Так как при допировании ионами железа в регулярную структуру вносится беспорядок, заряды локализуются в областях, где магнитное упорядочение будет наблюдаться, несмотря на то что вся оставшаяся часть образца остается

парамагнитной. Линию с $g_{\text{eff}} \approx 2.06$ при 9.4 GHz и 1.86 при 34 GHz мы связываем с ионами трехвалентного, четырехвалентного марганца и трехвалентного железа. Возможно, вклад в магнитное поле вносит намагниченность ферромагнитных кластеров. Из соотношения $2.06 \cdot 3230 = 1.86 \cdot (3230 + H_{\text{eff}})$ оценим величину эффективного поля таких кластеров $H_{\text{eff}} \approx 650$ Oe.

6. Заключение

В результате комплексного исследования методами ядерного гамма-резонанса и ЭПР-спектроскопии, а также ДТМА стронцийзамещенных ферроманганитов европия $\text{Eu}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ было обнаружено магнитное фазовое расслоение — появление ферромагнитных кластеров малого размера с временем релаксации, меньшим характерного „месбауэровского“ времени $\tau_M \approx 10^{-7}$ s. Причем такие кластеры существуют как в парамагнитной матрице (при комнатной температуре в образцах с малым содержанием железа), так и в антиферромагнитной матрице образцов с $x = 0.3$ –0.4. В спектрах ЭПР сигнал от таких кластеров проявляется в виде линии в слабых магнитных полях с эффективным g -фактором, зависящим от величины внешнего магнитного поля.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [2] Р.М. Еремина, И.В. Яцк, Я.М. Муковский, Н.-А. Krug von Nidda, А. Loidl. Письма в ЖЭТФ **85**, 57 (2007).
- [3] J. Deisenhofer, D. Braak, Н.-А. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivashin, А.М. Balbashov, G. Jug, А. Loidl, Т. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **95**, 257 202 (2005).
- [4] В.В. Парфенов, Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, А.В. Аверьянов. ФТТ **42**, 1272 (2000).
- [5] I.A. Abdel-Latif, А.С. Khramov, V.A. Trounov, О.Р. Smirnov, Sh.Sh. Bashkirov, V.V. Parfenov, Е.А. Tserkovnaya, G.G. Gumarov, Sh.Z. Ibragimov. Egypt. J. Solids **19**, 341 (2006).
- [6] А.И. Абрамович, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, Л.И. Королева, А.В. Мичурин. ФТТ **46**, 1657 (2004).
- [7] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 539 (2005).
- [8] И.В. Яцк, Р.М. Еремина, М.М. Шакирзянов, Я.М. Муковский, Н.-А. Krug von Nidda, А. Loidl. Письма в ЖЭТФ **87**, 447 (2008).