

04,16

Применение рентгеновской абсорбционной спектроскопии для исследования зарядовых состояний ионов железа в нанокерамике бората железа

© В.В. Месилов¹, В.Р. Галахов¹, Б.А. Гижевский¹, В.С. Гавико¹, Н.А. Овечкина¹, А. Buling²

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Fachbereich Physik—Universität Osnabrück, Osnabrück, Germany

E-mail: mesilov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии применен для исследования зарядовых состояний ионов железа в нанокерамике бората железа, полученной методом кручения под давлением. Экспериментальные рентгеновские абсорбционные Fe 2*p*-спектры приведены в сравнение с расчетами атомных мультиплетов для ионов железа с учетом зарядового переноса с 2*p*-орбиталей кислорода на 3*d*-орбитали железа и расщепления 3*d*-орбиталей железа под действием кристаллического поля. Наши результаты показывают, что в наноструктурированном FeVO₃ кроме ионов железа в основном зарядовом состоянии Fe³⁺ содержится несколько процентов Fe²⁺-ионов. Установлено, что увеличение величины пластической деформации (угла поворота наковален) приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению концентрации Fe²⁺-ионов без образования новых фаз. Полученные в настоящей работе результаты согласуются с магнитными и оптическими измерениями и подтверждают высокую дефектность нанокерамик FeVO₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-02-00166 и 11-02-00252), УрО РАН (проект № 12-М-23-2032) и двусторонней программы „Российско–Германская лаборатория на BESSY“.

1. Введение

Борат железа FeVO₃ — материал, обладающий прозрачностью в видимой и ИК областях и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре [1,2], что дает возможность его применения в магнитооптических устройствах. Кристалл FeVO₃ имеет ромбоэдрическую R $\bar{3}c$ -структуру кальцита [3] и при нормальных условиях является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [4] и температурой Нееля около 348 К [2]. При нормальном давлении борат железа — изолятор с величиной оптической щели 2.9 eV [5]. По электронным свойствам FeVO₃ — характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [6,7]. В зависимости от соотношения энергии кулоновского взаимодействия *U* (*d*–*d*-щель) и энергии переноса заряда Δ (*p*–*d*-щель переноса заряда) такие материалы могут быть либо моттовскими изоляторами [6], либо изоляторами с переносом заряда [7–9]. При воздействии высокого давления в системах такого рода ожидается переход диэлектрик–металл с резким изменением магнитных, транспортных и оптических свойств [8,10]. В литературе отмечается ряд электронных и магнитных фазовых переходов под действием высокого давления: коллапс магнитного момента Fe³⁺-ионов [11,12], переход диэлектрик–полупроводник при давлении 46 GPa [13,14], увеличение температуры Нееля [15]. Механизм всех этих явлений под действием высокого давления связывают с электронным перехо-

дом Fe³⁺-ионов из высокоспинового 3*d*⁵ (*S* = 5/2, ⁶A_{1g}) в низкоспиновое (*S* = 1/2, ²T_{2g}) состояние (спиновый кроссовер) [15,16].

Несмотря на большое количество проведенных экспериментальных и теоретических исследований, электронная структура FeVO₃ остается недостаточно изученной. В частности это относится к роли дефектности в формировании электронных и магнитных свойств FeVO₃. Этот фактор особенно важен для наноструктурированного FeVO₃, особенности электронной структуры которого практически не изучены. В работе [17] авторами разработана многоэлектронная модель, которая учитывала все орбитали и сильные электронные корреляции с участием *d*-электронов атомов железа. Величины основных параметров зонной структуры, таких как щель зарядового переноса, щель Мотта–Хаббарда и расщепление кристаллическим полем, определены из спектров оптического поглощения и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [14,17]. Подобная схема применена для интерпретации коллапса магнитного момента и перехода диэлектрик–металл под действием высокого давления [16]. Из зонных расчетов методом приближения локальной плотности (LDA) [18] получено, что FeVO₃ — антиферромагнитный проводник, а не антиферромагнитный диэлектрик, как было установлено экспериментально в [5]. В работе [19] авторы провели первопринципные расчеты зонной структуры FeVO₃, используя метод обобщенного градиентного приближения с поправкой Хаббарда (GGA + *U*). Из рассчитан-

ной этим методом электронной структуры установлено, что FeVO_3 — антиферромагнитный изолятор с ионами железа в высокоспиновом состоянии [19]. Полученный результат находился в согласии с экспериментальными данными [19]. Однако для определения точного значения ширины запрещенной зоны в первопринципных расчетах [19] величина кулоновского потенциала взята равной 7 eV , что намного больше, чем $U = 2.97\text{ eV}$, полученное в эмпирической многоэлектронной модели из [17]. В работе [20] для FeVO_3 впервые измерены спектры резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения (RIXS) с угловым разрешением вблизи K -края поглощения железа. По данным работы [20] величины щелей Мотта–Хаббарда и зарядового переноса для системы FeVO_3 составили 3.96 и 2.82 eV соответственно.

Следует отметить, что применение бората железа в широкополосных магнитооптических устройствах ограничено из-за свойства двойного лучепреломления в таких материалах. Один из способов преодоления этого ограничения — использование наночастиц со случайными ориентациями [19]. При этом использование наноразмерных кристаллов дает возможность для увеличения ширины оптической щели из-за размерного квантования [19]. Электронная структура наноструктурированного бората железа FeVO_3 , полученного методом интенсивной пластической деформации, не исследовалась. Ранее нами было показано, что использование этого метода для получения наноструктурированного железо-иттриевого граната и кобальтита лития приводит к нарушению стехиометрии и изменению зарядового состояния $3d$ -ионов [21,22]. Проследить, как меняется электронная структура, в частности зарядовое состояние ионов железа в наноструктурированном борате железа FeVO_3 в зависимости от степени деформации и размеров кристаллитов, представляется важным как для интерпретации свойств нанокерамики FeVO_3 , так и для понимания природы наносостояния сильнокоррелированных оксидов железа.

В данной работе рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } 2p$ -спектры наноструктурированного FeVO_3 были приведены в сравнение с расчетами атомных мультиплетов для Fe^{2+} - и Fe^{3+} -ионов. На основании проведенных исследований установлены зарядовые состояния ионов железа в наноструктурированном FeVO_3 .

2. Особенности эксперимента и расчета

Исходные монокристаллы FeVO_3 выращены в Институте физики СО РАН (Красноярск) методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Монокристаллы представляли собой тонкие полупрозрачные пластинки толщиной $20\ \mu\text{m}$ гексагональной формы зеленоватого цвета. Технология приготовления подробно описана в работе [23].

Наноструктурированные массивные образцы бората железа получены из растертых в порошок монокристаллов FeVO_3 с помощью метода интенсивной пластической деформации путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением [24]. Для этих целей использовались пресс усилием 100 t и наковальни Бриджмена из твердого сплава ВК-6 (WC-Co). Исходный крупнозернистый борат железа помещали между наковальнями и сжимали давлением 9 GPa . Сдвиговая деформация осуществлялась путем вращения одной наковальни относительно другой со скоростью $0.3\text{--}1\text{ g/min}$. Углы поворота наковален составляли 0 , 60 и 180° . В результате были получены высокоплотные нанокерамики FeVO_3 в виде пластинок толщиной $\sim 100\text{ nm}$ с зеркальной поверхностью.

Параметры решетки исходного крупнозернистого образца составили $a = 4.624\ \text{\AA}$, $c = 14.472\ \text{\AA}$, что соответствует литературным данным для монокристалла бората железа [25]. Деформирование сдвигом под давлением приводило к некоторому увеличению параметров решетки FeVO_3 и уширению дифракционных линий. Структура кальцита, согласно рентгеновским данным, сохранялась. Для определения размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) из уширения дифракционных пиков применялся метод Вильямсона–Холла, учитывающий размерное и деформационное уширение [26]. По мере увеличения степени деформирования размеры кристаллитов уменьшались и для угла поворота наковален 180° составляли $\sim 20\text{ nm}$.

Рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } 2p$ -спектры наноструктурированного бората железа FeVO_3 измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода (TEY) путем измерения тока утечки с образца при варьировании энергии рентгеновского излучения. Спектры нормировались на ток, измеренный на решетке с золотым покрытием при входной камере.

Расчеты атомных мультиплетов рентгеновских абсорбционных $\text{Fe } 2p$ -спектров проведены с помощью компьютерной программы для расчета спектров с мультиплетной структурой, которая определяется кулоновским и обменным взаимодействием между $2p$ -дыркой и $\text{Fe } 3d$ -электронами, расщеплением кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [27].

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 изображены экспериментальные рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } 2p$ -спектры наноструктурированного бората железа, полученного методом пластической деформации, и расчет атомного мультиплета рентгеновского абсорбционного $2p$ -спектра для Fe^{3+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с учетом и без учета зарядового переноса.

Рентгеновские абсорбционные $\text{Fe } 2p$ -спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного

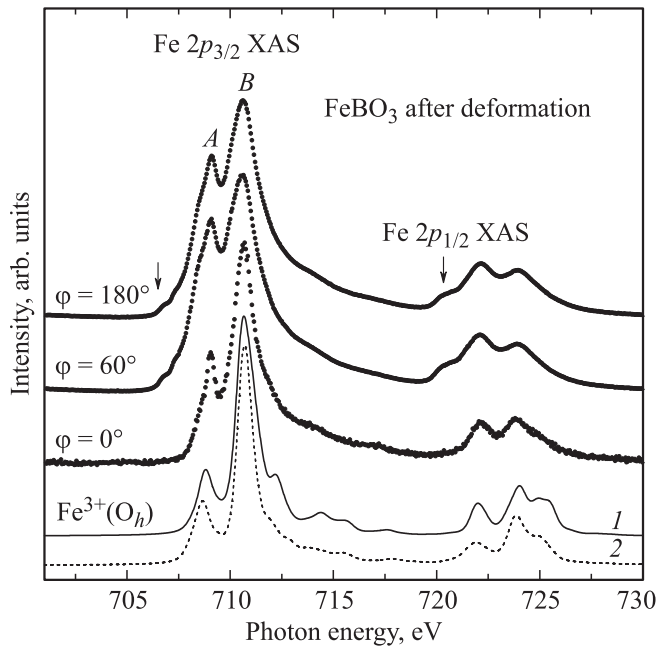


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные Fe $2p$ -спектры наноструктурированных боратов FeBO_3 , полученных при различной величине деформации: давление 9 GPa и угол поворота одной наковальни относительно другой от $\varphi = 0^\circ$ до $\varphi = 180^\circ$. 1 — расчет атомного мультиплетта без учета зарядового переноса, выполненный для Fe^{3+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 1.57$ eV. 2 — расчет с учетом зарядового переноса.

электронного выхода (ТЭУ). Применение такого режима для получения рентгеновских абсорбционных спектров позволяет получать информацию о зарядовом состоянии ионов в приповерхностном слое образца (до 10 nm), поскольку регистрируются фотоэлектроны, имеющие небольшую длину свободного пробега [28]. Рентгеновские абсорбционные спектры характеризуются сильным расщеплением на L_2 ($2p_{1/2}$)- и L_3 ($2p_{3/2}$)-линии из-за спин-орбитального взаимодействия электронов [29]. Линия $2p_{3/2}$ состоит из пиков А и В. Расщепление каждого пика определяется влиянием кристаллического поля и электронными взаимодействиями и не связано непосредственно с d -состояниями в t_{2g} и e_g [30].

Расчет теоретических Fe $2p$ -спектров проводился в три этапа. На первом этапе вычислялся спектр чисто атомного мультиплетта. В качестве параметра включался только атомный номер и учитывался переход $2p^6 3d^n \Rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$. Абсолютная величина энергии перехода не рассчитывалась. Энергии вычисленных спектров приводились в соответствие энергиям экспериментальных спектров. На втором этапе параметры Слэтера–Кондона для прямого кулоновского взаимодействия и обменного кулоновского взаимодействия включались через интегралы Слэтера F_{dd} , F_{pd} и G_{pd} , которые были вычислены по методу Хартри–Фока. Для учета

кислородного окружения вокруг иона железа задавался параметр кристаллического поля $10Dq$. Параметр $10Dq$ определялся как величина расщепления между e_g - и t_{2g} -орбиталями и был принят равным 1.57 eV, в соответствии с данными из работы [16]. Значения $10Dq$ принимались одинаковыми для основного и конечного состояний спектральных процессов. На заключительном этапе учитывался эффект зарядового переноса от кислорода к металлу при помощи следующих параметров [27]: Δ — энергия зарядового переноса, которая дает энергетическую разницу между центрами конфигураций $3d^n$ и $3d^{n+1}L$; U_{dd} — величина энергии кулоновского dd -отталкивания; U_{pd} — энергия кулоновского взаимодействия между $2p$ -дыркой и Fe $3d$ -электронами. В случае рентгеновского абсорбционного спектра параметр U_{dd} не оказывает прямого влияния, поэтому в расчете учитывалась только разница между U_{dd} и U_{pd} [27]. Использовались следующие значения параметров: $\Delta = 3.82$ eV, $U_{dd} = 3.96$ eV, $U_{pd} = 5.54$ eV. Значения Δ и U_{dd} взяты из работы [20]. Для определения параметра U_{pd} мы воспользовались отношением $U_{pd} \cong 1.4U_{dd}$, которое согласуется с рядом экспериментальных результатов [31]. На рис. 1 видно, что учет зарядового переноса вносит незначительный вклад в изменение формы атомного мультиплетта рентгеновского абсорбционного $2p$ -спектра. Слабое влияние зарядового переноса на форму атомных мультиплетов спектров поглощения связано с особенностями рентгеновской абсорбционной спектроскопии. В частности, присутствие слабых сателлитов или полное отсутствие сателлитной структуры объясняется тем, что в рентгеновском поглощении локальный заряд конечного состояния равен заряду исходного состояния [32].

Отметим, что экспериментальный рентгеновский абсорбционный Fe $2p$ -спектр бората железа, полученного при деформации одноосного сжатия давлением 9 GPa без поворота наковален, совпадает с расчетом атомного мультиплетта для Fe^{3+} -ионов, то есть в таком образце практически все ионы железа находятся в трехвалентном состоянии. При увеличении степени деформации, соответствующей углу поворота наковален 60° , для наноструктурированного бората железа наблюдается существенная трансформация $2p$ -спектра, в частности, увеличивается относительная интенсивность A/B . Мы предполагаем, что это связано с изменением зарядового состояния ионов железа, которое сопровождается появлением ионов железа Fe^{2+} . Отметим, что плечо в низкоэнергетической области Fe $2p_{3/2}$ - и Fe $2p_{1/2}$ -пиков, помеченное стрелкой, также может быть объяснено наличием Fe^{2+} -ионов [33].

Для определения зарядового состояния ионов железа в сильнодеформированных образцах бората железа воспользуемся процедурой вычитания спектров. При вычитании использованы два требования: во-первых, интенсивность „разностного“ спектра должна быть положительна, во-вторых, „разностный“ спектр должен быть близок по форме к реальному $2p$ -спектру какого-либо

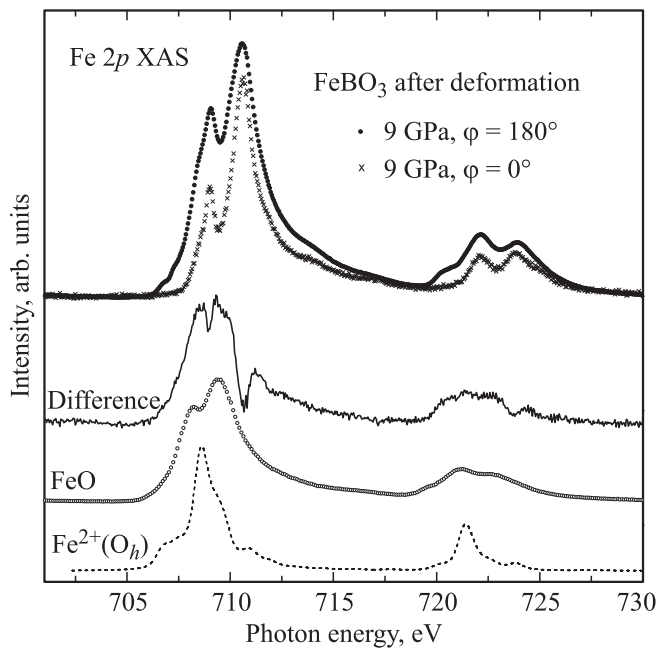


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные Fe 2*p*-спектры монокристаллического FeO (воспроизведенный из [33]) и наноструктурированных FeBO₃, полученных при величине деформации 9 GPa, $\varphi = 0^\circ$ и 9 GPa, $\varphi = 180^\circ$. Разностный спектр („difference“) получен вычитанием спектра менее деформированного образца из спектра более деформированного образца. Штриховая линия — расчет атомного мультиплета для Fe²⁺-ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 0.6$ eV.

оксида железа с целочисленным зарядовым состоянием иона железа. На рис. 2 рентгеновские абсорбционные спектры наноструктурированных образцов FeBO₃, полученных при деформациях 9 GPa, $\varphi = 0^\circ$ и 9 GPa, $\varphi = 180^\circ$, приведены при соотношении спектральных интенсивностей, используемых при вычитании. „Разностный“ спектр показан сплошной линией и сопоставлен со спектром монооксида железа FeO (воспроизведен из [33]) и расчетом мультиплета для Fe²⁺-ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 0.6$ eV (показан штриховой линией). Видно, что „разностный“ спектр практически полностью соответствует спектру FeO. Таким образом, интенсивные пластические деформации приводят к уменьшению размеров кристаллитов в борате железа и понижению состояния окисления части ионов железа от Fe³⁺ до Fe²⁺. Мы не исключаем, что частичный вклад в „разностный“ спектр вносит изменение величины расщепления кристаллическим полем в результате деформации образца. Влияние величины расщепления кристаллическим полем на форму мультиплетов Fe³⁺-ионов показано в работе [21]. Увеличение $10Dq$ приводит к некоторому увеличению низкоэнергетической особенности 2*p*_{3/2}-спектра. Однако оценка изменения величины расщепления кристаллическим по-

лем с увеличением величины деформации образца не представляется возможной из-за значительного вклада от двухвалентных ионов железа в форму пика А на рентгеновском абсорбционном Fe 2*p*-спектре наноструктурированного бората железа.

Ранее на нанокерамиках FeBO₃, полученных также методом кручения под давлением, были проведены магнитные измерения в сильных магнитных полях [34] и измерения ИК-спектров поглощения и отражения, а также рамановских спектров [35]. Магнитные измерения указывают на линейный рост намагниченности в полях до 300 кОе, уменьшение величины намагниченности и изменение характера ее температурной зависимости в низкотемпературной области. При этом значение температуры Нееля остается таким же, как для монокристаллов FeBO₃. Такие особенности магнитных свойств связаны с высокой дефектностью нанокерамики бората железа. Линейный рост намагниченности и отсутствие насыщения в сильных полях обычно связывается с различным типом упорядочения в ядре и в поверхностных слоях нанокристаллитов. Дефектность по подрешетке железа может приводить к уменьшению намагниченности. Отметим, что в [34] уменьшение намагниченности зависит от степени деформации.

Полученные с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии результаты свидетельствуют о нарушении зарядового состояния ионов железа в наноструктурированных образцах FeBO₃, причем, использованный нами метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии в режиме полного электронного выхода отражает изменения в поверхностных слоях нанокристаллитов. На дефектность поверхностных слоев наноструктурированного FeBO₃ указывают также рамановские спектры [35]. С увеличением степени деформации рамановские линии уширяются и появляются новые линии, отсутствующие в монокристаллах FeBO₃.

4. Заключение

Рентгеновские абсорбционные Fe 2*p*-спектры наноструктурированного бората железа, полученного методом интенсивной пластической деформации (кручение под давлением), были приведены в сравнение с расчетами атомных мультиплетов для ионов железа с учетом зарядового переноса и расщепления кристаллическим полем. Наши результаты показывают, что в наноструктурированном борате железа, полученном при деформации 9 GPa, $\varphi = 60^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$, содержится несколько процентов Fe²⁺-ионов. Полученные в настоящей работе результаты согласуются с магнитными и оптическими измерениями и подтверждают высокую дефектность наноструктурированных образцов FeBO₃, приготовленных методом интенсивной пластической деформации. Найденные закономерности влияния пластической деформации на зарядовое состояние ионов железа в FeBO₃ могут быть использованы для управления технологически-

ми процессами синтеза наноструктурированных оксидов железа.

Авторы выражают благодарность В.П. Пилюгину за помощь в приготовлении и аттестации образцов.

Список литературы

- [1] A.J. Kurtzig, R. Wolfe, R.C. Lecraw, J.W. Nielsen. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 350 (1969).
- [2] R. Wolfe, A.J. Kurtzig, R.C. Lecraw. *Appl. Phys.* **41**, 1218 (1970).
- [3] I. Bernal, C.W. Struck, J.G. White. *Acta Cryst.* **16**, 849 (1963).
- [4] В.П. Петров, Г.А. Смоленский, А.П. Паугурт, С.А. Кижасев, М.К. Чижев. *ФТТ* **14**, 109 (1972).
- [5] И.С. Эдельман, А.В. Малаховский, Т.И. Васильева, В.Н. Селезнев. *ФТТ* **14**, 2810 (1972).
- [6] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. CRC Press, London (1990). 280 p.
- [7] S. Hüfner, F. Hulliger, J. Osterwalder, T. Riesterer. *Solid State Commun.* **50**, 83 (1984).
- [8] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [9] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [10] R.E. Cohen, I.I. Mazin, D.G. Isaak. *Science* **275**, 654 (1997).
- [11] И.А. Троян, А.Г. Гаврилюк, В.А. Саркисян, И.С. Любутин, Р. Рюффер, О. Леупольд, А. Барла, Б. Дойл, А.И. Чумаков. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 26 (2001).
- [12] В.А. Саркисян, И.А. Троян, И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, А.Ф. Кашуба. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 778 (2002).
- [13] И.А. Троян, М.И. Еремец, А.Г. Гаврилюк, И.С. Любутин, В.А. Саркисян. *Письма в ЖЭТФ* **78**, 13 (2003).
- [14] А.Г. Гаврилюк, И.А. Троян, С.Г. Овчинников, И.С. Любутин, В.А. Саркисян. *ЖЭТФ* **126**, 650 (2004).
- [15] A.G. Gavriiliuk, I.A. Trojan, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, V.A. Sarkisyan. *ЖЭТФ* **127**, 780 (2005).
- [16] I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, A.G. Gavriiliuk, V.V. Struzhkin. *Phys. Rev. B* **79**, 085125 (2009).
- [17] С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда. *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
- [18] A.V. Postnikov, S. Bartkowski, M. Neumann, R.A. Rupp, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, V.V. Fedorenko. *Phys. Rev. B* **50**, 14849 (1994).
- [19] S. Shang, Y. Wang, Z.K. Liu, C.E. Yang, S. Yin. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253115 (2007).
- [20] J. Kim, Y. Shvyd'ko, S.G. Ovchinnikov. *Phys. Rev. B* **83**, 235109 (2011).
- [21] V.V. Mesilov, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, N.I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A.R. Cioroianu, M. Neumann. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **185**, 598 (2012).
- [22] В.В. Месилов, В.Р. Галахов, Б.А. Гижевский, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, М. Raekers, M. Neumann. *ФТТ* **55**, 866 (2013).
- [23] Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, И.С. Эдельман, А.С. Федоров, П.В. Аврамов. *ЖЭТФ* **121**, 354 (2002).
- [24] Б.А. Гижевский, В.Д. Журавлев, Р.Г. Захаров, М.И. Зиниград, Е.А. Козлов, Л.И. Леонтьев, С.В. Наумов, С.А. Петрова, В.П. Пилюгин, А.Я. Фишман, Н.М. Чеботаев. *ДАН* **405**, 489 (2005).
- [25] J.L.C. Rowsell, J. Gaubicher, L.F. Nazar. *J. Power Sour.* **97–98**, 254 (2001).
- [26] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Metal.* **1**, 22 (1953).
- [27] E. Stavitski, F.M.F. de Groot. *Micron* **41**, 687 (2010).
- [28] В.В. Месилов, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, Л.В. Елохина. *ФТТ* **53**, 254 (2011).
- [29] T. Higuchi, Y.S. Liu, P. Yao, P.A. Glans, J. Guo. *Phys. Rev. B* **78**, 085106 (2008).
- [30] J.P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat, M. Gautier-Soyer. *Phys. Rev. B* **52**, 3143 (1995).
- [31] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, Berlin (1995). 511 p.
- [32] F.M.F. de Groot. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 31 (2005).
- [33] K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K.C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, M. Neumann. *Phys. Status Solidi A* **201**, 3252 (2004).
- [34] R.D. Ivantsov, I.S. Edelman, E.V. Eremin, B.A. Gizhevskii, V.S. Gaviko, E.G. Gerasimov, V. Rudenko. *Abstracts of the IV Euro-Asian Symp. Trends in Magnetism*. Yekaterinburg (2010). P. 110.
- [35] B.A. Gizhevskii, Yu.P. Sukhorukov, L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev, Yu.S. Ponosov, A.V. Telegin, E.V. Mostovshchikova. *Solid State Phenom.* **168–169**, 317 (2011).