

05,04

Пространственная спин-модулированная структура и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Sc, Mn}; x = 0, 0.05$)

© В.С. Русаков¹, В.С. Покатилов², А.С. Сигов², М.Е. Мацнев¹, А.М. Гапочка¹,
Т.Ю. Киселева¹, А.Е. Комаров¹, М.С. Шатохин¹, А.О. Макарова²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники,
Москва, Россия

E-mail: rusakov@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 25 июня 2015 г.)

Представлены результаты мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Sc, Mn}; x = 0, 0.05$) в диапазоне температур 5.2–300 К. Анализ мессбауэровских спектров проводился в рамках модели пространственной несоразмерной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Получена информация о влиянии замещения атомов Fe атомами Sc и Mn на сверхтонкие параметры спектра: сдвиг и квадрупольное смещение мессбауэровской линии, изотропный и анизотропный вклады в сверхтонкое магнитное поле, а также параметр ангармонизма пространственной спин-модулированной структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-01109а).

1. Введение

Среди мультиферроиков, обладающих одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением, феррит висмута (BiFeO_3) занимает уникальное положение. Высокие температуры магнитного ($T_N = 643 \text{ K}$) и сегнетоэлектрического ($T_C = 1103 \text{ K}$) переходов обуславливают возможное его широкое практическое применение, основанное на магнитоэлектрических эффектах [1]. В BiFeO_3 реализуется несоразмерная пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа [2], которая определяет его магнитные свойства. В последние годы было установлено, что частичное замещение атомов Fe атомами переходных 3d-элементов, существенно не уменьшая температуру Нееля T_N и сегнетоэлектрическую температуру Кюри T_C , приводит к заметному улучшению его электрических и магнитных свойств (см., например, [3–11]). Эти результаты указывают на то, что мультиферроик BiFeO_3 с небольшим количеством примеси переходных металлов может быть перспективным для использования в магнитоэлектрических устройствах. Именно поэтому вызывают повышенный интерес исследования ферритов висмута, допированных атомами переходных металлов.

Хорошо известно, что мессбауэровская спектроскопия эффективна при исследовании локальных состояний атомов и сверхтонких взаимодействий их ядер. В недавних работах [12–14] было показано, что мессбауэровская спектроскопия наряду с ядерным магнитным резонансом также является эффективным методом диагностики и исследования ПСМС. Методы мессбауэровской спектроскопии, обладая чувствительностью к сверхтонкому квадрупольному взаимодействию ядра в возбужденном состоянии, позволяют получать информацию об особен-

ностях ПСМС в мультиферроиках, в частности с достаточной точностью определять параметр ангармонизма ПСМС циклоидного типа [12].

Целью настоящей работы является исследование влияния замещения атомов Fe атомами Sc и Mn на пространственную спин-модулированную структуру и сверхтонкие взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 методами мессбауэровской спектроскопии.

2. Эксперимент

Для приготовления поликристаллических образцов ферритов составов $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Sc, Mn}; x = 0, 0.05$) использовался метод твердотельной керамической технологии, подробно описанный в работе [15]. Фазовый состав образцов определялся с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) в геометрии Брэгга–Брентано. Съемка осуществлялась с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D с Ni-фильтром на дифрагированном пучке. Обработка рентгенограмм проводилась с использованием программы HighScore Plus и базы данных ICDD PDF-4.

Мессбауэровские исследования проводились на спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Измерения проводились в интервале температур 5.2–300 К в гелиевом криостате замкнутого цикла SHI-850-5 JANIS

RESEARCH и малогабаритном криогенном комплексе производства ВНИИФТРИ. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров был использован метод расшифровки спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа [12], реализованный в программе SpectrRelax [16,17].

3. Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы образцов синтезированных замещенных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ представлены на рис. 1. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование ферритов с ромбоэдрической структурой (пр. гр. $R3c$). При этом на рентгенограммах наблюдалось появление в небольших количествах примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, основные рефлексы которой на рис. 1 помечены звездочками.

На рис. 2 в качестве примера представлены мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в исследованных ферритах составов $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Mn}; x = 0, 0.05$) при температуре 5.2 и 300 К. При температуре 300 К в спектрах кроме основного парциального спектра феррита, находящегося в магнитоупорядоченном состоянии ($\sim 96\text{--}92\text{ at.}\% \text{Fe}$), наблюдаются также небольшой

($\sim 2\text{--}3\text{ at.}\% \text{Fe}$) парамагнитный вклад (квадрупольный дублет) от ядер ^{57}Fe в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и небольшой вклад магнитоупорядоченного типа (зеemanовский секстет) от ядер ^{57}Fe в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 2\text{--}5\text{ at.}\% \text{Fe}$). Основной парциальный спектр феррита во всех случаях обладает особенностями, связанными с наличием положительной корреляции сверхтонкого магнитного поля и квадрупольного смещения резонансных линий, вызванной вращением спина атома Fe в ПСМС циклоидного типа и подробно рассмотренной в [12]. При этом в спектрах замещенных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ резонансные линии оказались несколько более уширенными по сравнению со спектром чистого феррита BiFeO_3 (рис. 2).

Во всем исследованном интервале температур (5.2–300 К), меньших температуры магнитного фазового превращения исследованных ферритов, мессбауэровские спектры расшифровывались в рамках модели ПСМС циклоидного типа [12]. В этой модели в соответствии с работами [18,19] зависимость угла $\vartheta(x)$ между вектором антиферромагнетизма и осью симметрии в структуре феррита висмута BiFeO_3 от координаты x вдоль направления спиновой модуляции для положительного знака коэффициента одноосной магнитной анизотропии K_u (подробнее о знаке K_u см. [12]) представляется уравнением

$$\cos \vartheta(x) = \text{sn} \left(\frac{4K(m)}{\lambda} x, m \right) \quad \text{при } K_u > 0, \quad (1)$$

где λ — длина волны ангармонической спиновой модуляции, $0 \leq m \leq 1$ — параметр эллиптической функции Якоби $\text{sn}(x, m)$ (параметр ангармонизма несоизмеримой спиновой модуляции), $K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода.

Каждому значению угла $\vartheta(x)$ из диапазона изменения координаты $x \in [0, \lambda]$ соответствовала линия резонансного поглощения в виде зеemanовского секстета со сдвигом δ , квадрупольными смещениями первого $\varepsilon(\vartheta)$ и второго $a_{\pm}(\vartheta)$ порядков малости в разложении по энергии квадрупольного взаимодействия и сверхтонким магнитным полем $H_n(\vartheta)$. Сдвиг δ зеemanовского секстета, который определяется степенью ковалентности связей и динамическими свойствами мессбауэровских атомов, принимался не зависящим от угла ϑ . Квадрупольные смещения резонансных линий в неоднородном электрическом поле с осевой симметрией в области расположения ядер ^{57}Fe в структуре исследованных ферритов в первом $\varepsilon(\vartheta)$ и втором $a_{\pm}(\vartheta)$ порядках малости принимались равными [20]

$$\varepsilon(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{2}, \quad (2)$$

$$a_{\pm}(\vartheta) = \varepsilon_{\text{lat}} \frac{3\varepsilon_{\text{lat}}}{g_{\text{ex}}\mu_n H_n} \left(\cos^2 \vartheta \pm \frac{1}{8} \sin^2 \vartheta \right) \sin^2 \vartheta, \quad (3)$$

где ε_{lat} — квадрупольное смещение, вызванное градиентом электрического поля, создаваемого окружающими ядро атомами, μ_n — ядерный магнетон, g_{ex} — g -фактор

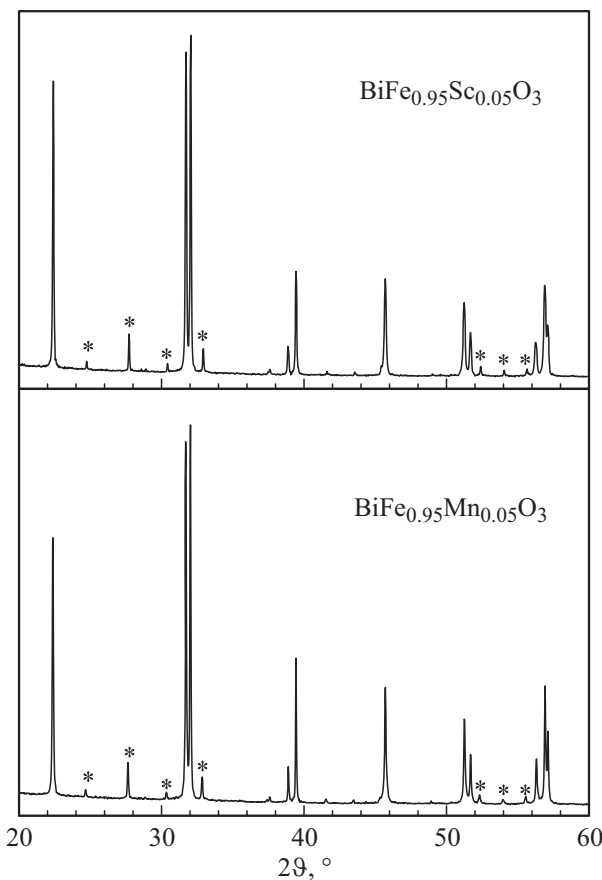


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов синтезированных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$. Звездочками помечены основные рефлексы примесной фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

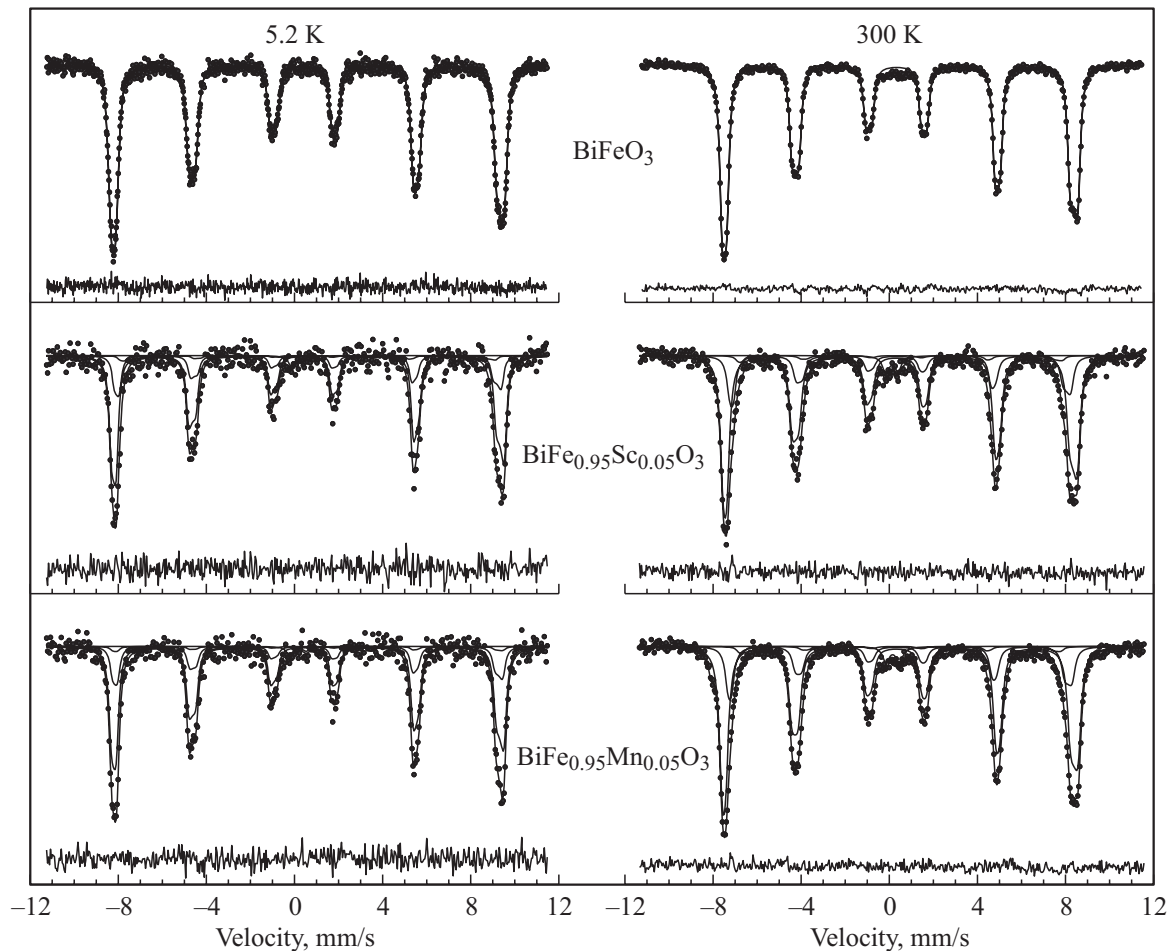


Рис. 2. Результат обработки в рамках модели ангармонической спиновой модуляции мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в образцах ферритов BiFeO_3 , $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, полученных при 5.2 и 300 К.

возбужденного состояния мессбауэровского ядра ^{57}Fe . В (2) мы не учитывали дополнительное возможное смещение ε_{mag} , которое обусловлено локальным искажением решетки из-за сильного магнитоэлектрического взаимодействия [21], поскольку, как было показано нами в [12], этим дополнительным смещением в случае феррита висмута можно пренебречь. В случае одноосной анизотропии сверхтонкого взаимодействия, когда она достаточно мала, как в случае ядер ^{57}Fe в BiFeO_3 , сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe $H_n(\vartheta)$ можно представить в виде

$$H_n(\vartheta) = H_{\text{is}} + H_{\text{an}}(3 \cos^2(\vartheta) - 1)/2, \quad (4)$$

где H_{is} — изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле H_n , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s -электронами, поляризованными спином атома; H_{an} — анизотропный вклад, обусловленный магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов и анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома. Из (4) следует, что

значения сверхтонких магнитных полей в случае ориентации магнитного момента атома Fe параллельно (H_{\parallel}) и перпендикулярно (H_{\perp}) оси симметрии кристалла, которые фигурируют в работах [12–14,21], связаны с изотропным и анизотропным вкладами простыми соотношениями $H_{\parallel} = H_{\text{is}} + H_{\text{an}}$ и $H_{\perp} = H_{\text{is}} - H_{\text{an}}/2$. При расшифровке мессбауэровских спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа осуществлялся поиск оптимальных значений всех параметров сверхтонкого взаимодействия (δ , ε_{lat} , H_{is} , H_{an}) и параметра ангармонизма спиновой модуляции (m).

Поскольку в феррите висмута BiFeO_3 существует лишь одна кристаллографически неэквивалентная позиция атомов Fe с одинаковым для всех положений атома Fe ближайшим катионным окружением из шести атомов Fe, мессбауэровскому спектру феррита при расшифровке соответствовал один парциальный спектр в модели ПСМС циклоидного типа. В случае замещенных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{T}_{0.05}\text{O}_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Mn}$) их мессбауэровские спектры расшифровывались в предположении о наличии трех парциальных спектров в модели ПСМС циклоидного типа, которые соответствовали атомам железа, в ближайшем катионном окружении которых

находится разное число $m_T = 0, 1$ и 2 атомов примеси T . Эти парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой модуляции, в которой принимают участие спины всех атомов железа. При этом сдвиги линий δ , квадрупольные смещения ε_{lat} , анизотропные вклады H_{an} в сверхтонкое магнитное поле и параметры ангармонизма m для этих парциальных спектров принимались одинаковыми, а изотропные вклады H_{is} — разными. При модельной расшифровке соотношения интенсивностей парциальных спектров замещенных ферритов отвечали биномиальному распределению $P_6(m_T)$ в соответствии со случайным распределением атомов примеси T по позициям атомов железа в структуре висмутового феррита:

$$\begin{aligned} I(m_T = 0) : I(m_T = 1) : I(m_T = 2) \\ = P_6(m_T = 0) : P_6(m_T = 1) : P_6(m_T = 2) \\ = 73.5 : 23.2 : 3.1. \end{aligned}$$

Описание экспериментальных спектров в рамках выбранной модели ПСМС циклоидного типа с учетом двух слабоинтенсивных парциальных спектров примесных фаз ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), как видно на рис. 2, является хорошим (с нормированным $\chi^2 = 1.0\text{--}1.2$) во всем исследованном нами диапазоне температур. Результаты поиска оптимальных значений сверхтонких параметров взаимодействия и параметра ангармонизма спиновой модуляции при модельной расшифровке в рамках модели ПСМС циклоидного типа представлены на рис. 3–6.

Зависимости изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле от числа атомов примеси m_T в ближайшем катионном окружении при температурах 5.2 и 300 К показаны на рис. 3. Видно, что с увеличением m_T эти вклады уменьшаются практически линейно, причем при комнатной температуре это уменьшение выражено более ярко. Замещение одного атома Fe атомом Mn или Sc в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле на 22 ± 2 кОе при 300 К и на 10 ± 3 кОе при 5.2 К. Изотропный вклад H_{is} в сверхтонкое магнитное поле на ядрах всех атомов Fe, как и среднее значение спина, уменьшается с повышением температуры, при этом вклад $H_{\text{is}}(m_T)$ для атомов Fe, в ближайшем катионном окружении которого расположены только атомы Fe, практически совпадает с вкладом в случае чистого феррита висмута (рис. 4).

Полученные в результате расшифровки значения анизотропного вклада $H_{\text{an}} \sim 3\text{--}4$ кОе в сверхтонкое поле H_n на ядрах ^{57}Fe (рис. 4) свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий в исследованных ферритах. Обычно анизотропия сверхтонкого магнитного поля связывается с дипольным вкладом H_{dip} , значение которого можно оценить в приближении локализованных моментов атомов Fe. Используя низкотемпературные структурные данные для феррита BiFeO_3 [22], с учетом особенностей его магнитной структуры мы рассчитали дипольный вклад $H_{\text{dip}} \sim 0.04$ кОе,

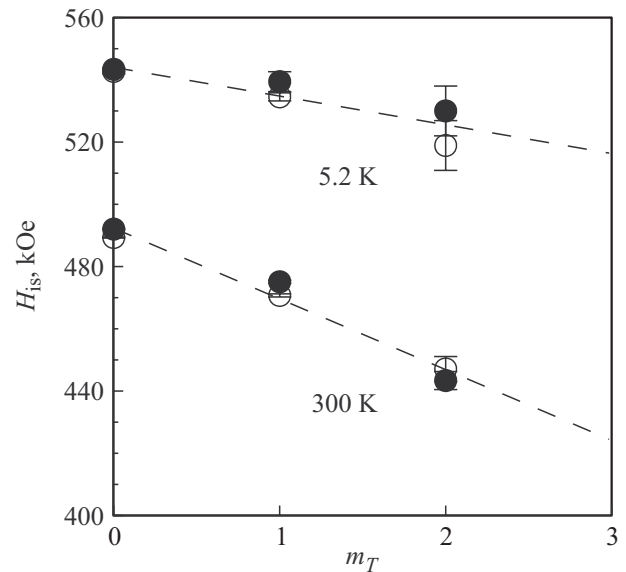


Рис. 3. Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (светлые кружки) и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (темные кружки) в зависимости от числа m_T атомов Sc (Mn) в ближайшей катионной координационной сфере атома Fe при 5.2 и 300 К.

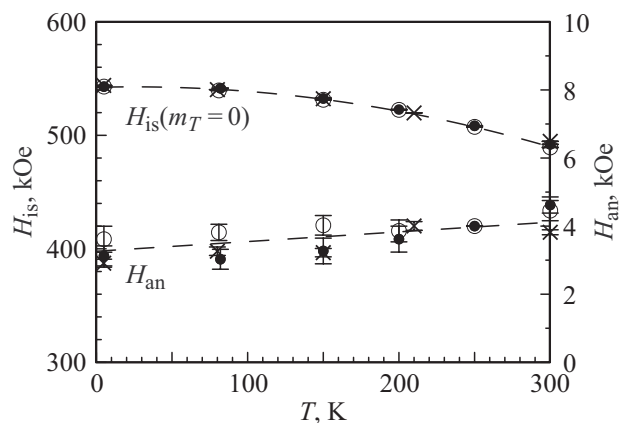


Рис. 4. Температурные зависимости изотропного H_{is} и анизотропного H_{an} вкладов в сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в BiFeO_3 (крестики), а также в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (светлые кружки) и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (темные кружки) для атомов железа в катионном окружении восьми атомов Fe ($m_T = 0$).

который оказался значительно меньше экспериментально определенной величины анизотропного вклада. Заметим, что анизотропный вклад H_{an} в сверхтонкое поле H_n на ядрах ^{57}Fe в ферритах $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Sc, Mn}$; $x = 0, 0.05$) с повышением температуры в исследованном интервале (5.2–300 К) несколько возрастает: с ~ 3 до ~ 4 кОе (рис. 4), что также не может быть обусловлено дипольным вкладом, поскольку средние значения магнитных моментов атомов Fe с повышением температуры уменьшаются. Возможные причины наблю-

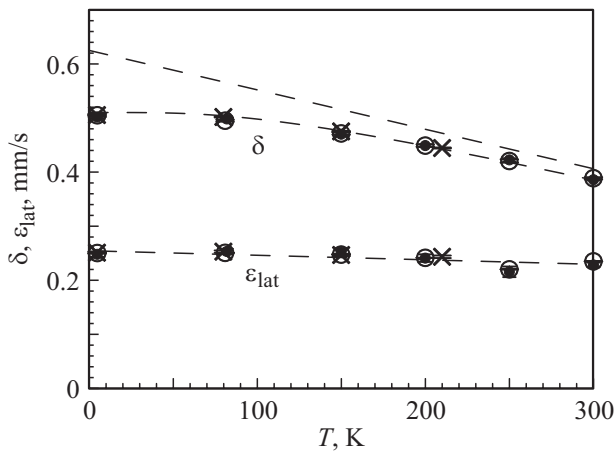


Рис. 5. Температурные зависимости сдвига δ и квадрупольного смещения ϵ_{lat} компонент мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (светлые кружки), $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (темные кружки) и BiFeO_3 (крестики). Штриховые линии для зависимости $\delta(T)$ соответствуют дебаевскому приближению в описании колебательного спектра ядер ^{57}Fe при $\Theta_D = 420\text{ K}$ и классическому пределу.

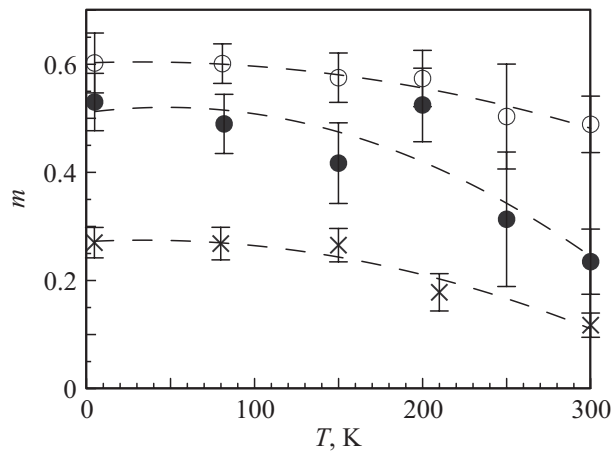


Рис. 6. Температурные зависимости параметра ангармонизма m спиновой модуляции в $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ (светлые кружки), $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (темные кружки) и BiFeO_3 (крестики).

даемой анизотропии магнитных сверхтонких взаимодействий в исследованных ферритах могут быть связаны с внутренним электронным вкладом, возникающим за счет эффектов ковалентности.

Сдвиги мессбауэровской линии δ , так же как и квадрупольные смещения ϵ_{lat} компонент спектра, для всех замещенных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{T}_{0.05}\text{O}_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Mn}$) и чистого BiFeO_3 практически совпадают во всем исследованном диапазоне температур (рис. 5). С увеличением температуры сдвиг мессбауэровской линии δ в соответствии с температурным вкладом δ_T , обусловленным динамическими свойствами атомов Fe, уменьшается. Такое поведение сдвига хорошо описывается в дебаевском приближении колебательного спектра атомов Fe при значении дебаевской температуры $\Theta_D = 420\text{ K}$ (рис. 5).

Как было показано в работе [14], наблюдаемое высокое значение квадрупольного смещения ($\sim 0.23\text{ mm/s}$) для BiFeO_3 , а значит, и для $\text{BiFe}_{0.95}\text{T}_{0.05}\text{O}_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Mn}$), может быть получено при расчете тензора градиента электрического поля с учетом вкладов не только от локализованных зарядов. Наблюдаемое в эксперименте слабое уменьшение квадрупольного смещения ϵ_{lat} с увеличением температуры (рис. 5) вызвано, очевидно, тепловым расширением решетки ферритов.

Расшифровка спектров в рамках модели ПСМС циклоидного типа позволила получить значение параметров ангармонизма спиновой модуляции m в исследованных ферритах. В результате удалось установить, что параметр ангармонизма при замещении атомов Fe атомами примеси (Mn или Sc) в структуре BiFeO_3 увеличивается (при $T = 5.2\text{ K}$ с $m = 0.27 \pm 0.03$ до $0.5-0.6$) (рис. 6). При этом с повышением температуры параметр ангармонизма для замещенных ферритов $\text{BiFe}_{0.95}\text{T}_{0.05}\text{O}_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Mn}$), как и в случае BiFeO_3 [13], уменьшается на $\sim 0.1-0.2$. Причина такого поведения параметра ангармонизма m обусловлена изменением константы одноосной магнитной анизотропии K_u и энергии неоднородного обменного взаимодействия $E_{\text{exch}} = Aq^2$, где A — константа неоднородного обмена (обменная жесткость), $q = 2\pi/\lambda$ — волновое число. В соответствии с [23] параметр m связан с коэффициентом K_u и энергией E_{exch} соотношением

$$mK^2(m) = \frac{\pi^2}{4} \frac{K_u}{E_{\text{exch}}}. \quad (5)$$

Как следует из (5), увеличение параметра ангармонизма спиновой модуляции m при замещении атомов Fe атомами примеси (Mn или Sc) в структуре BiFeO_3 может быть вызвано как увеличением коэффициента анизотропии K_u из-за возникновения локальных искажений структуры, так и уменьшением энергии обменного взаимодействия E_{exch} . Что касается уменьшения m с повышением температуры, то оно, очевидно, связано в первую очередь с уменьшением коэффициента анизотропии K_u .

4. Заключение

Методами мессбауэровской спектроскопии проведены исследования влияния замещения атомов Fe атомами Sc и Mn на пространственную спин-модулированную структуру, а также сверхтонкие электрические и магнитные взаимодействия ядер ^{57}Fe в мультиферроике BiFeO_3 . В результате установлено следующее. В структуре замещенных ферритов появляются позиции атомов железа, в первой катионной координационной сфере которых расположены один или два атома примеси. В замещенных ферритах $\text{BiFe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ образуется ангармонически модулированная спиновая структура циклоидного типа, в которой участвуют атомы железа с различным катионным окружением. При замещении

атомов Fe атомами Sc или Mn в структуре BiFeO_3 параметр ангармонизма спиновой модуляции увеличивается (при $T = 5.2 \text{ K}$ с 0.27 ± 0.03 до $0.5-0.6$). С повышением температуры от 5.2 до 300 K , как и в случае BiFeO_3 , параметр ангармонизма уменьшается на $0.1-0.2$. Замещение одного атома Fe атомом Mn или Sc в ближайшем катионном окружении атома Fe приводит к уменьшению изотропного вклада в сверхтонкое магнитное поле (на $22 \pm 2 \text{ kOe}$ при 300 K и на $10 \pm 3 \text{ kOe}$ при 5.2 K), но при этом не приводит к заметному изменению анизотропного вклада, квадрупольного смещения и сдвига мессбауэровской линии.

Список литературы

- [1] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 593 (2012).
- [2] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E.J. Steichele. J. Phys. C **15**, 4835 (1982).
- [3] A.A. Belik, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, J. Hadermann, J. Kim, G. Van Tendeloo, E. Takayama-Muromachi. Chem. Mater. **23**, 4505 (2011).
- [4] Q. Xu, Z. Wen, J. Gao, D. Wu, S. Tang, M. Xu. Physica B **406**, 2025 (2011).
- [5] Y.A. Chaudhari, C.M. Mahajan, P.P. Jagtap, S.T. Bendre. J. Adv. Ceram. **2**, 2, 135 (2013).
- [6] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, V. Sikolenko, J.A. Paixaõ. J. Mater. Sci. **48**, 3852 (2013).
- [7] M. Kubota, K. Oka, H. Yabuta, K. Miura, M. Azuma. Inorg. Chem. **52**, 10698 (2013).
- [8] G. Ye, J. Xu, J.A. Alonso, Z.W. Wang. Adv. Mater. Res. **631-632**, 452 (2013).
- [9] S.S. Arafat. Chin. Phys. B **23**, 6, 066101 (2014).
- [10] C.A. Wang, H.Z. Pang, A.H. Zhang, X.B. Lu, X.S. Gao, M. Zeng, J.-M. Liu. Mater. Res. Bull. **70**, 595 (2015).
- [11] J. Chen, H. Dai, T. Li, D. Liu, R. Xue, H. Xiang, Z. Chen. J. Supercond. Nov. Magn. Publ. online 16 May 2015. DOI:10.1007/s10948-015-3093-7.
- [12] В.С. Русаков, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, М.Е. Мацнев, Т.В. Губайдулина. Письма в ЖЭТФ **100**, 518 (2014).
- [13] V. Rusakov, V. Pokatilov, A. Sigov, M. Matsnev, T. Gubaidulina. J. Mater. Sci. Eng. B **4**, 10, 302 (2014).
- [14] A. Sobolev, I. Presniakov, V. Rusakov, A. Belik, M. Matsnev, D. Gorchakov, I. Glazkova. AIP Conf. Proc. **1622**, 104 (2014).
- [15] В.С. Покатилов, А.С. Сигов. ЖЭТФ **137**, 498 (2010).
- [16] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
- [17] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1622**, 40 (2014).
- [18] I. Sosnowska, A.K. Zvezdin. J. Magn. Magn. Mater. **140**, 167 (1995).
- [19] M.-M. Tehranchi, N.F. Kubrakov, A.K. Zvezdin. Ferroelectrics **204**, 181 (1997).
- [20] H. Onodera, A. Fujita, H. Yamamoto, M. Sagawa, S. Hiroswawa. J. Magn. Magn. Mater. **68**, 6 (1987).
- [21] A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosło, I. Sosnowska, I. Margiolaki. Solid State Commun. **140**, 359 (2006).
- [22] A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło, A. Hewat. Acta Phys. Pol. A **117**, 296 (2010).
- [23] А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, А.А. Буш. Письма в ЖЭТФ **71**, 682 (2000).