

05,11

Магнитные свойства слоистого кобальтита $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$)

© И.О. Троянчук¹, М.В. Бушинский¹, Р.А. Лановский¹, В.В. Сиколенко², К. Риттер³

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

³ Institut Laue Langevin,
Grenoble, France

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2018 г.)

Исследованы структура, магнитные и магнитотранспортные свойства перовскита $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$. Показано, что образец является структурно двухфазным. Основная фаза имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку и описывается пространственной группой $I4/mmm$. Уширение рефлексов с индексами, соответствующими удвоению параметра c элементарной ячейки, указывает на отсутствие строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Наличие уширенного сверхструктурного рефлекса, наблюдаемого на малых углах на рентгенограммах при температуре меньше 400 К, объясняется наличием моноклинной фазы, содержание которой значительно меньше, чем тетрагональной, но которая является доминирующей в составе $\text{Sr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$. Спонтанная намагниченность появляется при формировании моноклинной фазы. Магнитная структура является преимущественно антиферромагнитной G -типа с магнитными моментами $1.5 \mu_B$ в слоях из октаэдров CoO_6 и $2 \mu_B$ в анион-дефицитных $\text{CoO}_{4+\gamma}$ слоях. Электропроводность состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ имеет полупроводниковый характер. Магнитосопротивление достигает 57% в поле 14 Т при температуре 5 К и сильно уменьшается с ростом температуры.

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (договор Ф17Д-007).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46523.104

1. Введение

Сложные оксиды кобальта со структурой перовскита вызывают интерес вследствие различных спиновых состояний иона Co^{3+} , наличия связи между магнитными и транспортными свойствами [1] и эффектом гигантского магнитосопротивления [2]. Характер магнитных взаимодействий в кобальтитах зависит от спинового состояния ионов Co^{3+} , которые могут находиться в низкоспиновом ($t_{2g}^6, S = 0$), промежуточном спиновом ($t_{2g}^5 e_g, S = 1$) и высокоспиновом ($t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$) состояниях. В базовом соединении LaCoO_3 ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновом состоянии ниже 30 К [1]. Увеличение температуры выше 30 К ведет к увеличению намагниченности, которая максимальна при 110 К. При температуре выше 500 К наблюдается постепенный переход полупроводник–металл с увеличением намагниченности при повышении температуры. Эти переходы сопровождаются изменением спинового состояния ионов Co^{3+} . На поверхности кристаллитов в порошках и внутри эпитаксиальных пленок LaCoO_3 обнаружен ферромагнетизм с $T_C \sim 85$ К [3].

Замещение ионов La ионами Sr в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ведет к ферромагнетизму с температурой Кюри до 305 К (SrCoO_3) [4]. Базовое соединение $\text{SrCoO}_{3-\gamma}$ в зависимости от условий синтеза и содержания кислорода может иметь различные структурные

искажения: при $\gamma = 0.5$ — орторомбические, при $\gamma \approx 0.15$ — тетрагональные, а близкое к стехиометрическому по кислороду соединение характеризуется кубической элементарной ячейкой с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ [4]. Уменьшение содержания кислорода ведет к переходу из ферромагнитного состояния с $T_C \approx 305$ К ($\gamma \approx 0$) к антиферромагнитному с $T_N \approx 537$ К ($\gamma \approx 0.5$) [5]. В работе [6] было показано, что небольшое замещение ионов Sr редкоземельными ионами (порядка 5%) может стабилизировать кубическую фазу $\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CoO}_{3-\gamma}$ в условиях синтеза на воздухе, тогда как кубическая фаза $\text{SrCoO}_{3-\gamma}$ получается только под высоким давлением кислорода [4]. В зависимости от содержания кислорода составы $\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{CoO}_{3-\gamma}$ могут быть также тетрагональными $a_p \times a_p \times 2a_p$ (a_p — параметр примитивной элементарной ячейки), пространственная группа $P4/mmm$).

Относительно недавно были получены анион-дефицитные слоистые кобальтиты $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ (приведенная формула $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{3-\gamma}$), в которых редкоземельные ионы замещают ионы стронция и могут упорядочиваться [7]. Эти соединения являются преимущественно антиферромагнитными с температурой Нееля выше комнатной [7]. Относительно небольшая ферромагнитная компонента возникает одновременно с магнитным упорядочением [7]. Кристаллическая структура слоистых кобальтитов $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ состоит из чередующихся

анион-дефицитных слоев $\text{CoO}_{4+\delta}$ и слоев состоящих из октаэдров CoO_6 , соприкасающихся вершинами [7].

Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ характеризуются высокой температурой магнитного упорядочения, которая достигает 360 К [8]. Ниже температуры магнитного упорядочения появляется спонтанная намагниченность, достигающая максимального значения вблизи комнатной температуры [8]. Кроме того, согласно [8] магнитное упорядочение сопровождается появлением сверхструктуры типа $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ и кристаллическая структура описывается моноклинной группой $A2/m$. Показано, что магнитная структура $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ преимущественно антиферромагнитная G -типа с T_N близкой 350 К.

Соединения $\text{Sr}_3\text{LnCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ проявляют переход первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик [9], аналогичный тому, который наблюдается в серии слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [10]. Ферромагнитная компонента исчезает при небольшом замещении ионов Sr^{2+} ионами Ca^{2+} или ионов Co на ионы Fe [7,11]. Происхождение ферромагнитной компоненты объясняется орбитальным упорядочением [12], ферримагнетизмом, обусловленным наличием неэквивалентных позиций ионов Co^{3+} в анион-дефицитных слоях [13], образованием ферромагнитных регулярных спиновых кластеров в обогащенных кислородом слоях CoO_6 [14] или неколлинеарной магнитной структурой в анион-дефицитных слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}$ [7,9].

В работе [12] было проведено исследование слоистого кобальтита $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ методом рентгеновской спектроскопии, которое указало на наличие упорядочения $3d$ -орбиталей ионов кобальта ниже точки Нееля. Поэтому ферримагнитная компонента этого соединения была объяснена упорядочением $3d$ -орбиталей ионов Co^{3+} , находящихся в промежуточном спиновом состоянии в слоях обогащенных ионами кислорода. Однако упорядочение $3d$ -орбиталей ионов кобальта может быть связано с анион-дефицитными слоями. В связи с наличием разных точек зрения на природу ферромагнитной компоненты в слоистых кобальтитах $\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_{10.5+\delta}$ нами было проведено исследование структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств кобальтита $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$, в котором содержание иттрия и кислорода является промежуточным между $\text{SrCoO}_{2.5}$ и $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5+\delta}$.

2. Экспериментальная часть

Поликристаллический образец состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ был получен по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные реактивы Y_2O_3 , Co_3O_4 и SrCO_3 высокой чистоты были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы „RETSCH“ PM-100 в течение 30 min со скоростью 250 rpm. Перед взвешиванием оксид Y_2O_3 был предварительно отожжен при температуре 1000°C для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный

обжиг был проведен при температуре 1000°C . Окончательный синтез проходил при температуре 1185°C в течение 8 h. Затем образец охлаждался в течение 12 h до температуры 300°C . Рентгеноструктурные исследования ($95 \leq T \leq 420$ К) проводились на источнике синхротронного излучения в исследовательском центре института Пауля Шеррера (Виллиген, Швейцария). Нейтронографические исследования в интервале температур 10–420 К были выполнены на дифрактометре высокого разрешения D2B в институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция). Уточнение кристаллической и магнитной структуры выполнено по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf [15]. Магнитные и магнитотранспортные измерения были проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Т в диапазоне температур 5–315 К. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с индиевыми контактами, нанесенными с помощью ультразвука.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурные исследования состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ были проведены в температурном диапазоне 95–420 К. На рис. 1 показана рентгенограмма, полученная при температуре 100 К, а также результат ее обработки в программе Fullprof в двухфазной структурной модели. Основная структурная фаза $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$ была рассчитана в тетрагональной пространственной группе $I4/mmm$ с элементарной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (a_p — параметр примитивной кубической ячейки). Фазовых переходов для этой фазы в исследуемом температурном интервале не наблюдалось. На рентгенограммах (95–420 К) обнаружено сильное уширение рефлексов с индексами 103, 202, 206 и т.д., связанное с удвоением параметра элементарной ячейки вдоль оси c (рис. 1, вставка). Такое уширение рефлексов вероятнее всего обусловлено отсутствием строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Кроме того, на рентгенограммах в области малых углов (4 – 4.5°) наблюдается сильно уширенный сверхструктурный рефлекс, который присутствовал вплоть до температуры 400 К (рис. 1, вставка). Наличие данного сверхструктурного рефлекса скорее всего связано с существованием моноклинно искаженной фазы, так как он описывается в рамках сверхструктуры, присущей пространственной группе $A2/m$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\gamma}$. Из рис. 2 видно, что тепловое расширение вдоль оси a больше чем вдоль оси c . Параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются монотонно с увеличением температуры. Кристаллоструктурного и спинового переходов не обнаружено.

С увеличением содержания ионов иттрия до $x = 0.2$ на рентгенограммах наблюдается появление дополни-

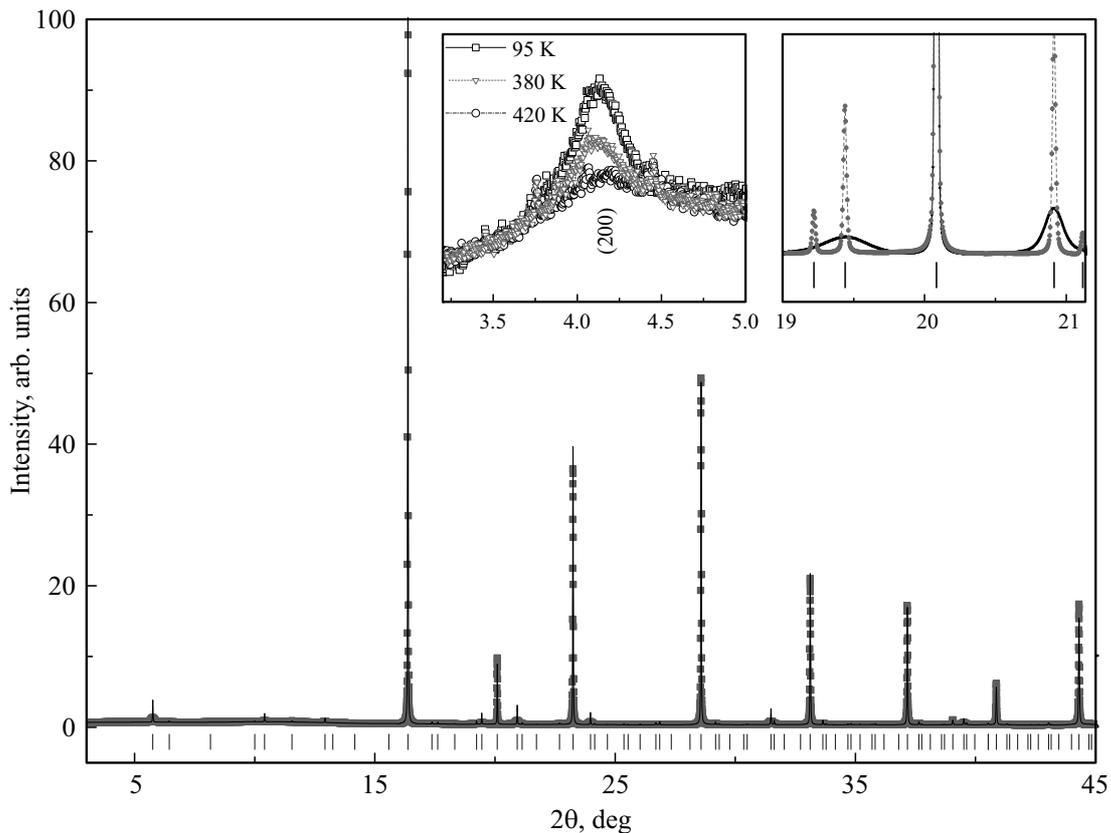


Рис. 1. Рентгенограмма образца $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-y}$ при 100 К. Штрихами показаны брэгговские рефлексы, измеренный (черная линия) и рассчитанный (серая линия) профили рентгенограммы. На вставках показаны уширение пиков на углах 19–21° и сверхструктурный рефлекс (200) при температурах 95, 380 и 420 К.

тельных рефлексов 111 и $\bar{1}11$, которые исчезают при температуре выше 350 К. Эти рефлексы могут быть описаны в рамках пространственной группы $A2/m$ и ячейки типа $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ (рис. 3). Появление этих рефлексов возможно связано со спиновым переходом ионов Co или орбитальным упорядочением в слоях CoO_6 , как это было показано ранее для системы $Sr_{3.12}Er_{0.88}Co_4O_{10.5}$ при температуре ниже 360 К [8]. При увеличении температуры выше 350 К наблюдается фазовый переход первого рода, сопровождающийся кристаллоструктурным переходом в рамках пространственной группы $A2/m$ к ячейке типа $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$. Нейтронографические исследования были проведены при температуре 10, 260 и 400 К. На рис. 4 показаны результаты расчета кристаллической и магнитной структуры основной фазы состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-y}$ при 10 и 400 К, который был проведен в рамках пространственной группы $I4/mmm$ и ячейки типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Согласно полученным данным, кристаллическая структура состоит из чередующихся вдоль оси c слоев из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоев CoO_{4+y} , что ранее было показано для других слоистых кобальтитов $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{3-y}$ [7]. При 400 К моноклинно искаженная фаза отсутствует.

Уточненное из нейтронографических данных содержание кислорода в образце близко к 2.63, что означает, что ион кобальта находится в трехвалентном состоянии. Анализ нейтронографических данных, полученных при температуре 10 К, показал, что основной магнитный вклад присутствует в рефлексах 110, 112, 202, 211, где индексы относятся к ячейке типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (рис. 4). Из этого следует, что базовая магнитная структура может быть описана антиферромагнитным упорядочением G -типа с магнитной ячейкой типа $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ с двумя различными магнитными позициями в слоях из октаэдров CoO_6 и анион-дефицитных слоев CoO_{4+y} . Уточнение магнитной структуры в модели, когда направления магнитных моментов совпадают с кристаллоструктурной осью c позволяет более точно описать вклад во все магнитные рефлексы по сравнению с моделью, в которой магнитные моменты обоих подрешеток направлены коллинеарно вдоль кристаллоструктурных осей a или b . Магнитные моменты в анион-дефицитных слоях и в слоях из октаэдров CoO_6 при температуре 10 К равны $2\mu_B$ и $1.5\mu_B$ соответственно. При температуре 400 К

магнитный вклад не выявлен. Основные расчетные кристаллоструктурные и магнитные параметры приведены в таблице.

Зависимость намагниченности от температуры состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{2.63}$ показана на вставке рис. 5. Изме-

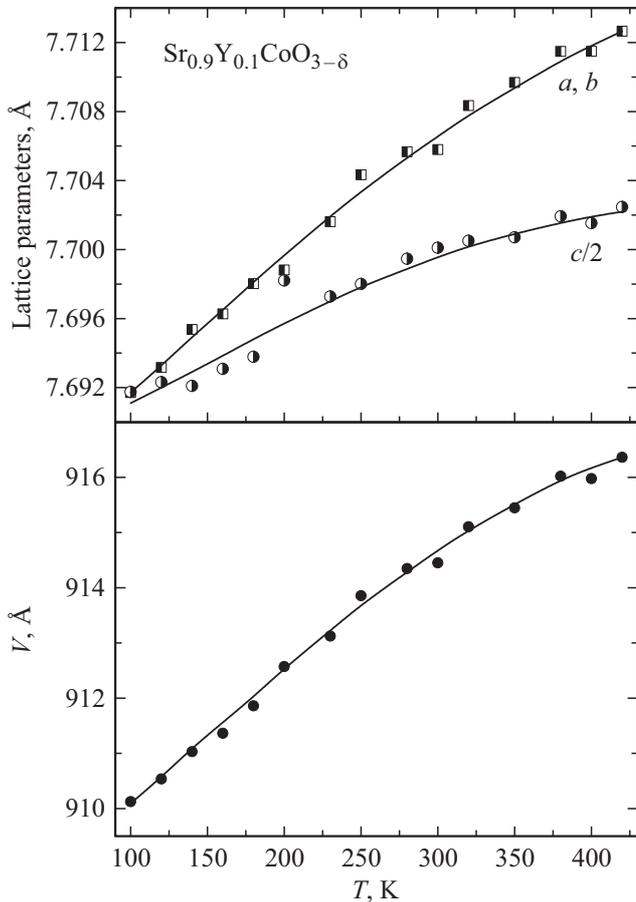


Рис. 2. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-\gamma}$.

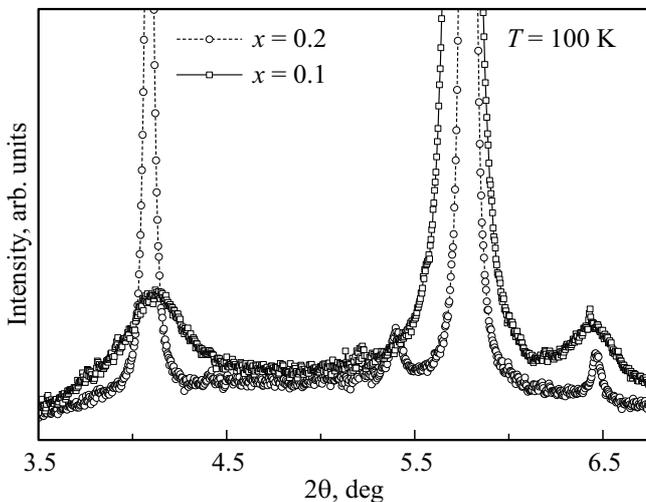


Рис. 3. Рентгенограммы образцов $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-\gamma}$ и $Sr_{0.8}Y_{0.2}CoO_{3-\gamma}$ при температуре 100 К на углах $3.5-6.5^\circ$.

Параметры кристаллической и магнитной структуры состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{2.63}$, уточненные по методу Ритвельда. Пространственная группа $I4/mmm$

Температура, К	10	260	400
$a, b, \text{Å}$	7.6907(3)	7.7017	7.7022
$c, \text{Å}$	15.3830(1)	15.4126	15.4394
$V, \text{Å}^3$	909.86(14)	914.174	915.926
Sr1/Y1	0, 0, z		
z	0.86471	0.86432	0.86571
$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.45(34)	1.87(50)	2.27(03)
Sr2/Y2	0, 0.5, z		
z	0.86844	0.86772	0.86673
$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.13(10)	1.37(94)	1.79(56)
Sr3/Y3	0, 0, z		
z	0.37409	0.37438	0.375
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.27(84)	0.64(27)	0.75(6)
Co1	x, y, 0		
x	0.24172	0.24154	0.24439
y	0.24172	0.24154	0.24439
Магнитный момент μ_z, μ_B	1.517	1.199	
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.63(33)	0.89(61)	1.02(38)
Co2	0.25, 0.75, 0.25		
Магнитный момент μ_z, μ_B	1.964	1.534	
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.29(61)	0.68(32)	1.37(02)
O1	0, y, z		
y	0.2481	0.24817	0.24883
z	0.2545	0.25471	0.25428
$B_{iso}, \text{Å}^2$	1.22(56)	1.62(82)	1.91(94)
O2	x, y, z		
x, y	0.23086	0.23119	0.22927
z 0.11635	0.11615	0.11599	
$B_{iso}, \text{Å}^2$	2.14(99)	2.50(20)	2.72(38)
O3	0, y, 0		
y	0.75(48)	0.75399	0.75536
$B_{iso}, \text{Å}^2$	0.17(01)	0.41(05)	0.16(30)
O4	x, 0.5, 0		
x	0.21197	0.21065	0.21238
$B_{iso}, \text{Å}^2$	2.78(52)	3.15(56)	3.50(41)
R_p/R_{wp} (%)	4.66/6.37	4.24/5.77	4.01/5.33
R_{Bragg} (%)	9.53	9.93	11.4
Магнитный R-factor	13.1	11.9	
χ^2	13.5	11.1	9.5

рения проводились в режиме охлаждения в поле (FC) $B = 0.03$ Т. Согласно данным магнитных измерений, была грубо оценена температура Нееля, которая составляет около $T_N \approx 380$ К. С уменьшением температуры от 320 до 5 К намагниченность сначала увеличивается, достигая максимального значения 0.5 emu/g при $T \approx 130$ К, а затем слегка уменьшается.

На рис. 5 показаны полевые зависимости намагниченности состава $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{2.63}$. Коэрцитивная сила при гелиевой температуре составляет 0.75 Т и с ростом температуры до 220 К, как и намагниченность, слабо меняется. Величина остаточной намагниченности составляет $\sim 0.022 \mu_B$ на ион кобальта (0.65 emu/g) при температуре 5 К и незначительно уменьшается

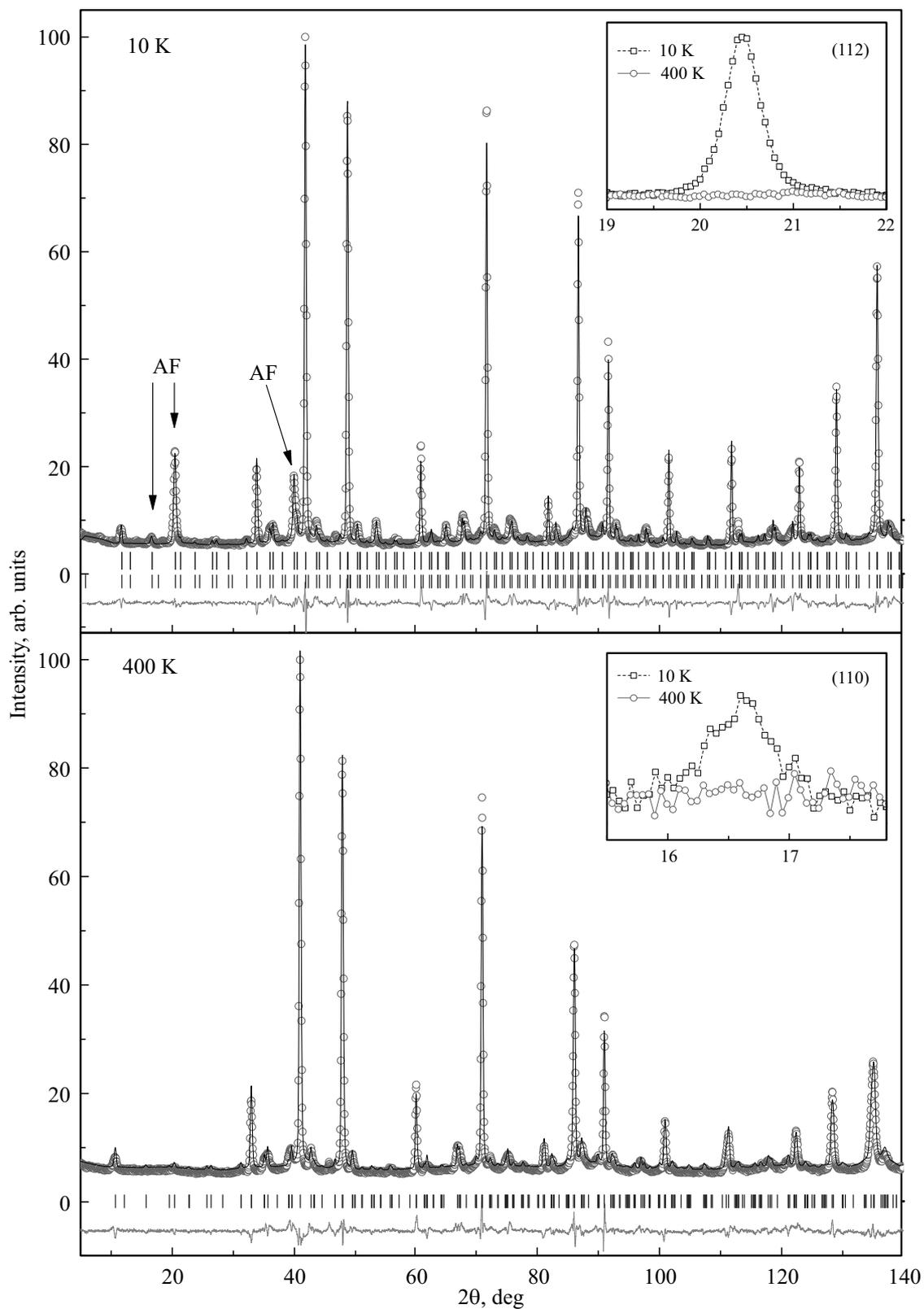


Рис. 4. Профили нейтрограмм образца $Sr_{0.9}Y_{0.1}CoO_{3-\gamma}$ при температурах 10 и 400 К. Штрихами показаны брэгговские рефлексии, измеренный (черная линия) и рассчитанный (серая линия) профили нейтрограмм.

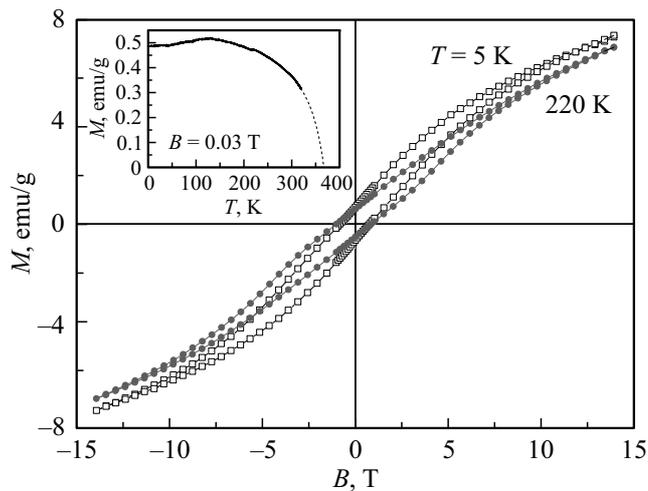


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$. На вставке показана зависимость намагниченности от температуры.

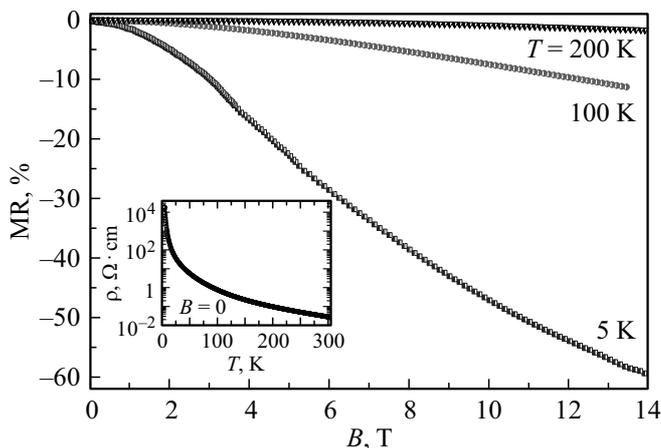


Рис. 6. Зависимости магнитосопротивления состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ при температурах 5, 100 и 200 К (на вставке показана зависимость электропроводности от температуры без приложенного поля).

до $0.017 \mu_B$ на ион кобальта (0.5 emu/g) при температуре 220 К. Насыщения намагниченности в полях до 14 Т не наблюдалось. Намагниченность при 5 и 220 К в поле 14 Т приблизительно равна.

Измерение электротранспортных свойств состава $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$ показало, что зависимость электропроводности от температуры носит полупроводниковый характер (рис. 6, вставка). Величина удельного электрического сопротивления увеличивается от $\sim 0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ при 300 К до $\sim 20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ при гелиевой температуре. Аномалий на зависимости удельного электрического сопротивления от температуры не обнаружено. Отрицательный магниторезистивный эффект, определенный как $\text{MR} = (\rho(0) - \rho(H)) / \rho(0) \cdot 100\%$, достигает 57% при температуре 5 К в магнитном поле $B = 14 \text{ Т}$ (рис. 6). С увеличением температуры магнитосопротив-

ление сильно уменьшается до 1.6% в поле 14 Т при температуре 220 К.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллическая структура при увеличении содержания иттрия в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{2.63+y}$ меняется от тетрагональной $P4/mmm$ ($a_p \times a_p \times 2a_p$) до моноклинной $A2/m$ через промежуточную тетрагональную фазу $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$), в которой нет строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Одновременное исчезновение моноклинной фазы и спонтанной намагниченности является доказательством того, что тип кристаллической структуры определяет возникновение ферромагнитной компоненты.

4. Заключение

Методом рентгеновских и нейтронографических исследований, а также измерениями магнитных и магнитотранспортных свойств были определены свойства перовскита $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.63}$. Установленное содержание кислорода соответствует тому, что кобальт находится в трехвалентном состоянии. Образец является структурно двухфазным. Основная фаза описана тетрагональной пространственной группой $I4/mmm$ со сверхструктурной ячейкой $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ вследствие наличия чередующихся слоев CoO_6 и CoO_{4+y} . Рефлексы, обусловленные удвоением параметра решетки вдоль оси c , сильно размыты, что свидетельствует об отсутствии строгой трансляционной симметрии вдоль оси c . Ниже температуры 400 К на передних углах рентгенограмм наблюдался сильно размытый пик, который индексируется в пространственной моноклинной группе $A2/m$ ($2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$). Наличие спонтанной намагниченности с T_C значительно выше комнатной температуры связывается с моноклинной фазой, которая появляется одновременно со спонтанной намагниченностью. Магнитная структура антиферромагнетика в основном G -типа. Величина магнитных моментов Co^{3+} в слоях CoO_6 и $\text{CoO}_{4+\delta}$ равна $1.5 \mu_B$ и $2 \mu_B$ соответственно. Электропроводность имеет полупроводниковый характер. Магнитосопротивление при низких температурах большое, однако сильно уменьшается с повышением температуры, несмотря на слабое изменение намагниченности.

Список литературы

- [1] Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, И.М. Ерёмин, Н.В. Казак. УФН **179**, 837 (2009).
- [2] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. J. Solid State Chem. **142**, 247 (1999).
- [3] D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth, H.V. Löhneysen. Phys. Rev. B **75**, 144402 (2007).
- [4] Y. Long, Y. Kaneko, Sh. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 245601 (2011).

- [5] A. Muñoz, C. de la Calle, J.A. Alonso, P.M. Botta, V. Pardo, D. Baldomir, J. Rivas. *Phys. Rev. B* **78**, 054404 (2008).
- [6] M. James, D. Cassidy, K.F. Wilson, J. Horvat, R.L. Withers. *Solid State Sci.* **6**, 655 (2004).
- [7] И.О. Троянчук, Д.В. Карпинский, В.М. Добрянский, А.Н. Чобот, А.П. Сазонов. *ЖЭТФ* **135**, 490 (2009).
- [8] S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki, K. Kato, M. Takata. *Phys. Rev. B* **75**, 220406 (2007).
- [9] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, В.М. Добрянский, Н.В. Пушкарев. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 930 (2011).
- [10] I.O. Troyanchuk, N.V. Kasper, D.D. Khalyavin, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
- [11] I. Terasaki, S. Shibusaki, S. Yoshida, W. Kobayashi. *Materials* **3**, 786 (2010).
- [12] H. Nakao, T. Murata, D. Bizen, Y. Murakami, K. Ohoyama, K. Yamada, S. Ishiwata, W. Kobayashi, I. Terasaki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 023711 (2011).
- [13] D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, E. Suard, J.E. Parker, S.P. Thompson, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton. *Phys. Rev. B* **83**, 140403 (2011).
- [14] J.L. Bettis, H. Xiang, M.-H. Whangbo. *Chem. Mater.* **24**, 3117 (2012).
- [15] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118 (2001).

Редактор К.В. Емцев