

05,12

## Фазовые переходы и фазовые превращения в нанобластях фазового расслоения в мультиферроике $\text{ErMn}_2\text{O}_5$

© Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина<sup>✉</sup>, Е.И. Головенциц, С.Г. Лушников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: sanina@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 24 июня 2021 г.

В окончательной редакции 24 июня 2021 г.

Принята к публикации 27 июня 2021 г.

В мультиферроике  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  изучено влияние редкоземельного иона  $\text{Er}^{3+}$ , обладающего большим орбитальным вкладом в магнитный момент, на фазовые переходы и состояния 2D-нанобластей фазового расслоения. Эти области представляют собой полупроводниковые гетероструктуры и формируются за счет процессов самоорганизации в матрице  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ . Обнаружено существенное влияние ионов  $\text{Er}^{3+}$ , моменты которых жестко ориентированы вдоль оси  $c$  кристалла, на магнитную динамику, теплоемкость и мультиферроидные свойства слоев гетероструктур в широком интервале температур 5–300 К.

**Ключевые слова:** мультиферроик, 2D-нанобласти фазового расслоения, полупроводниковые гетероструктуры, фазовые переходы, фазовые превращения.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51589.155

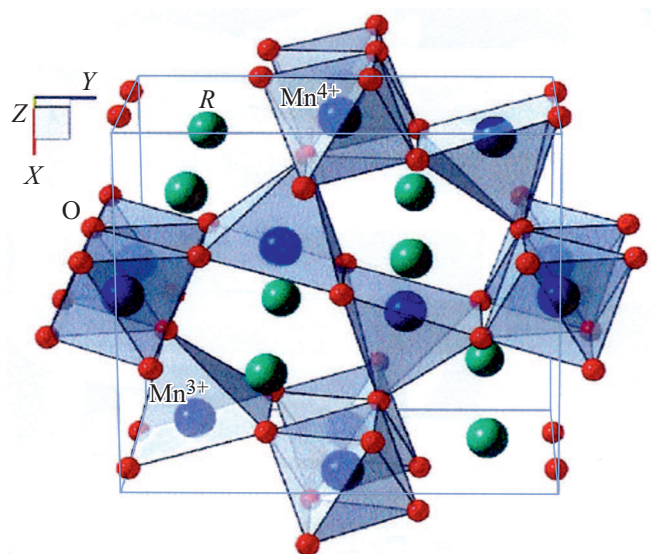
### 1. Введение

Кристаллы  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R$  — редкоземельные ионы, Bi) относятся к мультиферроикам II-го типа, в которых при температурах ниже температуры Кюри ( $T_C \approx 30\text{--}35$  К) возникает сегнетоэлектрическое упорядочение, индуцированное магнитным упорядочением с температурой Нееля ( $T_N \approx 35\text{--}40$  К) [1,2]. При комнатной температуре они описываются центросимметричной пр. гр.  $Pbam$  [3]. Благодаря близости температур магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений такие мультиферроики обладают сильным магнитоэлектрическим эффектом.

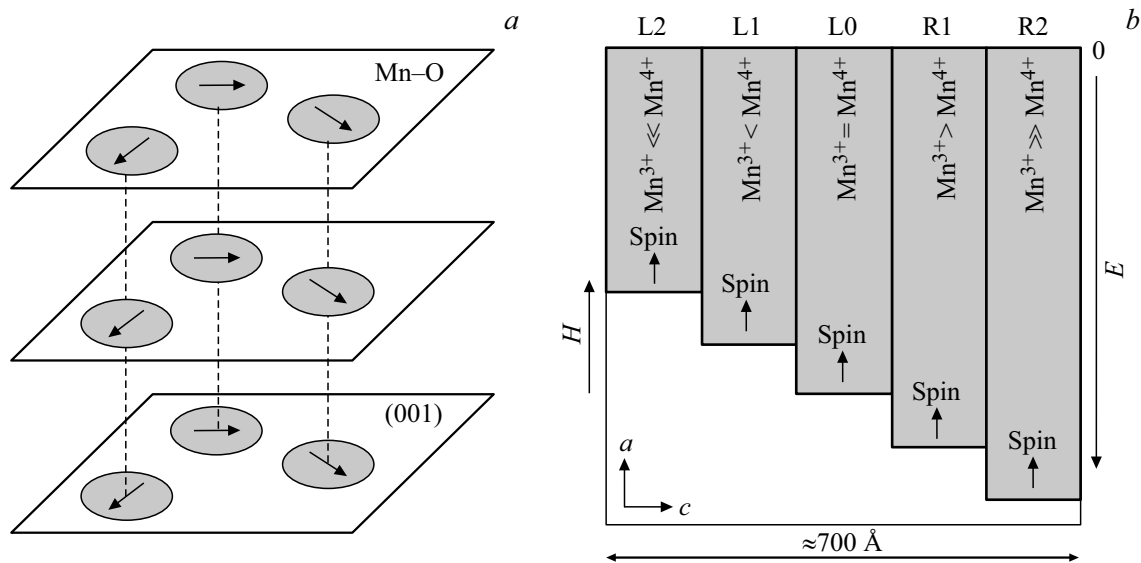
Характерной особенностью  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  является наличие равного количества ионов  $\text{Mn}^{3+}$  (содержащих три  $t_{2g}$  и один  $e_g$  электрон на  $3d$ -оболочке) и  $\text{Mn}^{4+}$  (с тремя  $t_{2g}$  электронами на  $3d$ -оболочке), что обеспечивает условия для появления диэлектрического зарядового упорядочения. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  имеют октаэдрическое кислородное окружение и расположены в слоях с  $z = 0.25c$  и  $(1 - z) = 0.75c$ . Связанные между собой цепочки октаэдров с ионами  $\text{Mn}^{4+}$  вытянуты вдоль оси  $c$  ( $z$ ). Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  имеют нецентральное локальное окружение в виде пятиугольных пирамид в слоях с  $z = 0.5c$ . Эти пирамиды расположены в плоскостях  $xu$  и связывают цепочки октаэдров с ионами  $\text{Mn}^{4+}$ . Ионы  $R^{3+}$  с окружением подобным  $\text{Mn}^{3+}$  находятся в слоях с  $z = 0$  [3]. Структура  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  представлена на рис. 1.

Зарядовое упорядочение и конечная вероятность переноса  $e_g$  электронов между парами ионов  $\text{Mn}^{3+}\text{--}\text{Mn}^{4+}$  (двойной обмен [4,5]) являются ключевыми факторами, определяющими мультиферроидные свойства  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  при всех температурах.

Низкотемпературное сегнетоэлектрическое состояние при  $T \leq T_C$  преимущественно обусловлено зарядовым упорядочением вдоль оси  $b$ . Чередование пар соседних ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси  $b$  с сильным ферромагнитным (двойным) обменом и слабым косвенным антиферромагнитным обменом приводит к обменной стрижки, нарушающей центросимметричность решетки вдоль оси  $b$  и появлению низкотемпературного сегнетоэлектрического упорядочения [6]. Перенос же  $e_g$  электронов



**Рис. 1.** Структура  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Малые красные шарики — ионы кислорода; Синего цвета шары — ионы  $\text{Mn}^{4+}$  (в октаэдрах) и  $\text{Mn}^{3+}$  (в пятиугольных пирамидах). Указаны направления осей кристалла.



**Рис. 2.** Схематическое изображение ферромагнитных 1D-сверхрешеток (затитые области), расположенных в исходной матрице кристалла (белое поле), поле  $H = 0$  (a). Схематическое изображение одной из подобных сверхрешеток в ЕСМО, состоящих из  $L_N$  ферромагнитных слоев, перпендикулярных оси  $c$ , с различными концентрациями пар ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  и  $e_g$  электронов, расположенных в ямах различной глубины (затитые области, с различной энергией  $E$ ) (b).

между парами ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ , расположенными в соседних слоях, перпендикулярных оси  $c$ , приводит к образованию нанобластей фазового расслоения с иным распределением ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  по сравнению с исходной матрицей кристалла. Такие локальные области в as grown образцах являются одновременно магнитными и сегнетоэлектрическими. Они существуют от низких температур до температур, значительно превышающих температуру мультиферроидного упорядочения. При этом сильное магнитоэлектрическое взаимодействие в областях фазового расслоения может существовать до высоких температур.

Состояния областей фазового расслоения были исследованы в мультиферроиках  $RMn_2O_5$ , а также в легированных  $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Bi$ ) [7–21]. В них проводились исследования диэлектрических и магнитных свойств, теплоемкости, рентгеновской дифракции, рамановского рассеяния света [7–13], электрической поляризации [14–19],  $\mu SR$ -исследования [20,21]. Отметим при этом, что матрицы кристаллов  $RMn_2O_5$  и легированных  $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  имели одинаковую центральную симметрию  $Pbam$ .

Области фазового расслоения формируются в  $RMn_2O_5$  и  $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  аналогично манганитам  $LaAMnO_3$  ( $A = Sr, Ca, Ba$ ), также содержащим ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  [22–24]. Они образуются в матрице исходного кристалла в результате процессов самоорганизации, обусловленных конечной вероятностью туннелирования  $e_g$  электронов между парами ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  в соседних плоскостях, перпендикулярных оси  $c$ . Как и в  $LaAMnO_3$  ( $A = Sr, Ca, Ba$ ), это происходит при балансе сильных взаимодействий: двойного обмена (с характерной энергией 0.3 eV), взаимодействия Яна-Теллера

(0.7 eV) и кулоновского отталкивания (1 eV). По этой причине они существуют в широком диапазоне температур от низких до температур выше комнатной [8–19]. Первые два взаимодействия способствуют накоплению электронов и пар ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  в областях фазового расслоения, кулоновское отталкивание обеспечивает равновесную концентрацию электронов и форму этих областей [22–24]. Слоистая структура с распределением ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в слоях, перпендикулярных оси  $c$ , в основной матрице кристаллов  $RMn_2O_5$  и  $R_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  сохраняется и в областях фазового расслоения. В результате, области фазового расслоения формируют полупроводниковые гетероструктуры, содержащие различное количество ионов  $Mn^{3+}$  (являющихся донорами) и ионов  $Mn^{4+}$  (являющихся акцепторами) в слоях сверхрешеток. Эти гетероструктуры могут быть представлены в виде периодически изменяющихся изотропных ферромагнитных слоев с ферромагнитными же границами между ними, не препятствующими переносу  $e_g$  электронов между слоями при двойном обмене. Наиболее подробно свойства таких гетероструктур изучены в  $EuMn_2O_5$  (ЕМО) и  $Eu_{0.8}Ce_{0.2}Mn_2O_5$  (ЕСМО) [8–12].

На рис. 2 для примера схематически показаны способ формирования ферромагнитных полупроводниковых гетероструктур (1D-сверхрешеток) (рис. 2, a), а также изображение одной из подобных сверхрешеток в ЕСМО (рис. 2, b) [25]. От отдельных слоев сверхрешеток наблюдался набор ферромагнитных резонансов (ФМР), особенности которых позволяли судить о свойствах этих слоев и всей сверхрешетки в целом. Интенсивность и положение по магнитному полю отдельных линий ФМР сверхрешеток определяются различным количеством ферромагнитных пар ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в

слоях сверхрешеток. В ЕМО и ЕСМО 1D-сверхрешетки существуют до температур  $T < 60$  К и  $T < 80$  К соответственно. Размеры областей фазового расслоения в них  $\approx 900$  Å (ЕМО) и  $\approx 700$  Å, (ЕСМО) [8].

Баланс сильных взаимодействий, указанных выше, обеспечивает формирование динамически равновесных состояний областей фазового расслоения, при которых имеется определенное распределение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в отдельных слоях сверхрешеток.

Основной задачей исследований в настоящей работе является изучение влияния на свойства 1D-сверхрешеток областей фазового расслоения в  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  (ErMO) ионов  $\text{Er}^{3+}$ , основное состояние которого качественно отличается от состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  в ЕСМО. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в основном состоянии  ${}^7F_0$  являются практически немагнитными. Это так называемые ван-флековские ионы, для которых характерно слабое подмешивание первого возбужденного магнитного состояния  ${}^7F_1$ , удаленного от основного состояния на  $\approx 300$  см $^{-1}$  и практически не влияющее на свойства ЕСМО. Основное состояние иона  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{15/2}$ ,  $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ) обладает большим магнитным моментом ( $J = 9.6 \mu_B$ ), в который основной вклад вносит орбитальный момент и возникает сильное кристаллическое поле, которое жестко ориентирует моменты ионов Er вдоль оси  $c$ , индуцируя сильную одноионную анизотропию. В результате в ErMO возникают добавочные взаимодействия по сравнению с ЕСМО, формирующие иное распределение пар ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  в слоях сверхрешеток. Зарядовое упорядочение при этом сохраняется (равенство концентраций ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  во всей сверхрешетке диктуется сильным электростатическим взаимодействием и сохранением заряда). Таким образом, в ErMO и ЕСМО различаются как величины обменного магнитного взаимодействия  $R$  ионов с подсистемой ионов марганца, так и анизотропия этого взаимодействия. Спины пар ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  в ErMO жестко ориентированы вдоль оси  $c$ , в то время как в ЕСМО они сравнительно легко ориентируются вдоль направления приложенного внешнего магнитного поля [10,11].

В настоящей работе мы провели сравнительное исследование магнитных свойств, теплоемкости, магнитной динамики (набора ферромагнитных резонансов от слоев сверхрешеток) и электрической поляризации ErMO. Особое внимание было уделено особенностям свойств областей фазового расслоения в ErMO. Выявлены согласующиеся друг с другом в измерениях различными методами особенности свойств ErMO, обусловленные ионами  $\text{Er}^{3+}$ .

## 2. Объекты и методы исследования

Монокристаллы ErMO выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава [26,27]. Они имели форму пластинок толщиной 2–3 мм и

площадью 3–5 мм $^2$ . Симметрия кристаллов и их состав определялись рентгеновским фазовым анализом и рентгеновским флуоресцентным методом, соответственно. Все кристаллы имели пластинчатую огранку с хорошо определяемыми осями. Ось  $c$  обычно была перпендикулярна развитой плоскости пластинок, и четко определялись ориентации осей  $a$  и  $b$ . Для измерений использовались монокристаллы ErMO с естественной огранкой.

Измерялась динамическая магнитная восприимчивость ErMO индукционным методом на частоте 10 кГц. Образец выбранной ориентации, помещался в одну из двух предварительно скомпенсированных измерительных катушек и измерялся сигнал раскомпенсации, вызванный магнитным моментом образца.

Для измерений ФМР использовался спектрометр магнитного резонанса проходного типа с малой магнитной модуляцией. Измерения проводились в диапазоне температур 5–300 К, на частотах 30–40 GHz в магнитном поле до 2 Т, создаваемом электромагнитом. Криостат с оптическими окнами помещался в микроволновый канал, обеспечивающий однородное распределение СВЧ-волны вблизи образца. Постоянное магнитное поле  $H$  перпендикулярно направлению распространения микроволнового поля (волнового вектора  $k$ ). Детектированные сигналы ФМР усиливались SR530 Lock-in усилителем.

Для измерения теплоемкости использовался универсальный прибор для измерения физических свойств PPMS „Quantum Design“.

Для измерения диэлектрических свойств и поляризации изготавливались плоские конденсаторы толщиной 0.3–0.6 мм и площадью 3–4 мм $^2$ . Диэлектрическая проницаемость и проводимость определялись с помощью измерителя импеданса Good Will LCR-819 в частотном интервале 0.5–50 кГц.

Электрическая поляризация измерялась PUND (Positive Up Negative Down) методом. Нами использовался адаптированный к измерениям поляризации локальных полярных областей с локальной проводимостью метод, описанный в [15,16,18].

## 3. Экспериментальные данные и их анализ

### 3.1. Магнитная динамика (набор ферромагнитных резонансов от слоев сверхрешеток областей фазового расслоения) в ErMO.

Как было продемонстрировано при изучении ферромагнитных резонансов (FMR) в ЕСМО [9,10], распределение интенсивностей линий FMR от отдельных слоев областей фазового расслоения позволяет судить о свойствах слоев и всей сверхрешетки в целом. Для выяснения особенностей магнитной динамики в ErMO удобно провести сравнение этой динамики в ErMO и

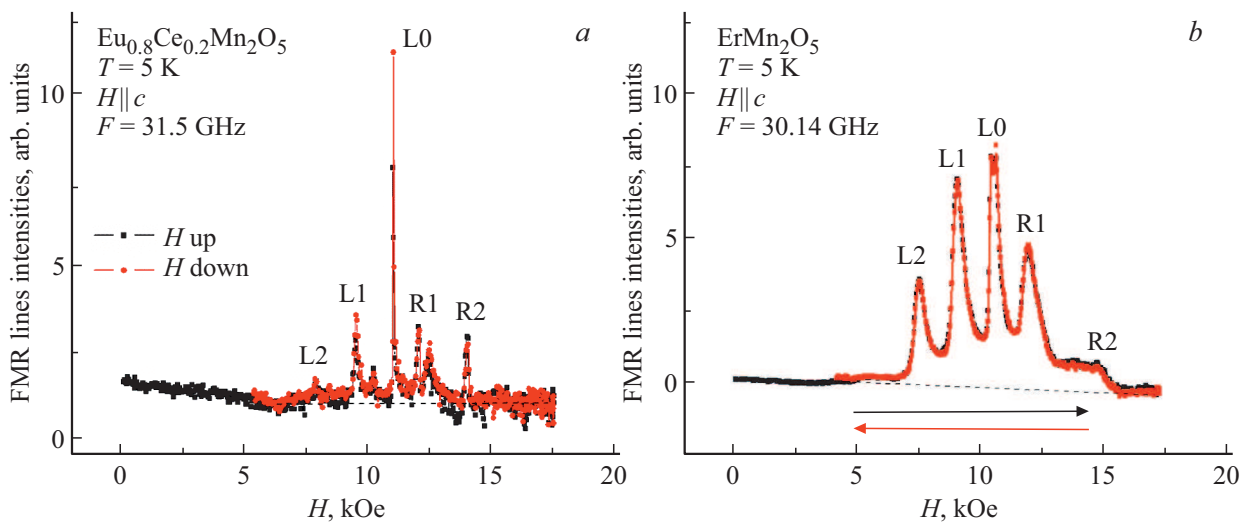


Рис. 3. Наборы линий FMR от слоев сверхрешеток в ЕСМО: (а) ( $F = 31.5$  GHz) и ЕрМО (b) ( $F = 30.14$  GHz).  $H \parallel c$ .  $T = 5$  K.

ЕСМО. Как отмечалось выше, ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в основном состоянии являются практически немагнитными и слабо связанными с решеткой. В то время как ионы  $\text{Er}^{3+}$ , напротив, являются сильно магнитными и сильно искажают решетку. На рис. 3, а и b представлены наборы FMR от слоев сверхрешеток в ЕСМО и ЕрМО соответственно.

Динамически равновесное состояние слоев сверхрешеток в ЕСМО, изображенное на рис. 3, а, устанавливалось после последовательных трех циклирований магнитного поля (его нарастаний и снижений) при измерении FMR.

При этом циклировании постепенно изменялись состояния слоев сверхрешеток, причем после каждого цикла состояния оказывались достаточно долгоживущими, чтобы происходило накопление последовательных изменений состояний от цикла к циклу. Время протяжки магнитного поля в одну из сторон (при скорости  $1.2$  kOe/min) составляло  $\sim 15$  min. Интенсивности сигналов FMR от отдельных слоев сверхрешеток пропорциональны их намагниченности, т.е. числу ферромагнитных пар ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в этих слоях. В динамически равновесном состоянии наиболее интенсивной является линия FMR слоя L0, в котором имеется одинаковое количество ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . В этом слое формируется диэлектрическое состояние с зарядовым упорядочением. В левых слоях L2, L1 число ионов  $\text{Mn}^{4+}$  превышает число  $\text{Mn}^{3+}$  ионов. Эти слои обладают дырочной проводимостью и интенсивности линий FMR от этих слоев значительно слабее, чем у L0-слоя. В правых слоях R2, R1 число ионов  $\text{Mn}^{3+}$  превышает число ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Эти слои обладают электронной проводимостью и интенсивности линий FMR от этих слоев также значительно слабее, чем у L0-слоя. Таким образом формируется полупроводниковая гетероструктура с зарядовой компенсацией левых и правых слоев относительно L0-слоя. При этом, в случае ЕСМО все линии

наблюдаются на нулевом фоне поглощения, показанном штрихами на рис. 3, а. Схематическое распределение энергетических ям для слоев сверхрешеток в ЕСМО показано на рис. 2, b.

Качественно иная ситуация возникает с распределением интенсивностей сигналов FMR в ЕрМО (рис. 3, b). В ЕрМО наблюдаются те же пять линий FMR, но эти линии значительно шире и соотношение их интенсивностей существенно иное. Линии не разрешены в своих основаниях, формируя отличный от нуля фон, на котором они наблюдаются. Важным фактом является то, что, в отличие от ЕСМО, полный набор линий FMR в ЕрМО формируется при первом же цикле изменения магнитного поля, причем ориентированного именно вдоль оси  $c$ . При ориентациях магнитного поля вдоль осей  $a$  и  $b$  линий FMR вообще наблюдать не удается.

Полученный в первом цикле приложения поля вдоль оси  $c$  набор линий FMR в ЕрМО не изменяется при следующих циклах изменения поля. Это указывает на то, что в ЕрМО имеется достаточно сильное внутреннее поле, в котором изначально устанавливается основное состояние сверхрешеток, которое фиксируется уже при первом измерении сигналов FMR. Таким образом, основное динамически равновесное состояние сверхрешеток в ЕрМО формируется самопроизвольно за счет внутренних взаимодействий. В то время как в ЕСМО динамически равновесное (долгоживущее) состояние формируется циклированием магнитного поля. Внутренним взаимодействием, ответственным за это, является взаимодействие ионов  $\text{Er}^{3+}$  с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Напомним, что ионы  $\text{Er}^{3+}$  обладают большим магнитным моментом, значительную часть которого составляет орбитальный момент, сильно искажающий решетку именно вдоль оси  $c$ . Вдоль этой же оси в  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  расположены цепочки октаэдров с ионами  $\text{Mn}^{4+}$  (рис. 1). Поэтому ионы  $\text{Er}^{3+}$  наиболее сильно искажают октаэдры с ионами  $\text{Mn}^{4+}$  вдоль оси  $c$ , углубляя ямы для сло-

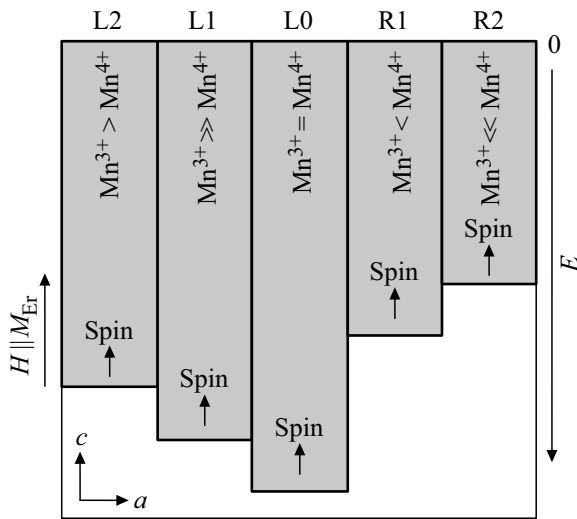


Рис. 4. Схематическое распределение глубин ям слоев сверхрешеток в областях фазового расслоения ErMO.

ев L1 и L2. Это приводит к перетеканию в эти слои электронов из правых слоев L0, R1, R2, увеличивая число ионов  $Mn^{3+}$  и число пар ферромагнитных пар ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  в слоях L1 и L2 сверхрешеток, формируя новое динамически равновесное состояние во всей сверхрешетке.

Исходя из экспериментально наблюдаемого соотношения интенсивностей линий FMR в ErMO, мы можем схематически представить соотношение глубин ям слоев сверхрешеток и соотношение числа ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в отдельных слоях (см. рис. 4). По-прежнему, самым устойчивым и энергетически выгодным является слой L0 с зарядовым упорядочением. В нем числа ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  равны друг другу; возникает диэлектрическое состояние с максимальным числом ферромагнитных пар ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ , что обеспечивает самую интенсивную и узкую линию FMR (рис. 3, b). Глубина ямы L0 максимальна (рис. 4). Как отмечено выше, глубины ям и интенсивности линий FMR слоев L1, L2 в ErMO превышают глубины ям R1, R2 и довольно близки к L0-слою (рис. 4). В более глубокие слои L1, L2 стекают электроны из более мелких слоев, повышая число ян-теллеровских ионов  $Mn^{3+}$  в октаэдрах, за счет реакции ( $Mn^{4+} + e = Mn^{3+}$ ). Это также увеличивает глубины ям этих слоев. В результате, в ErMO в глубоких слоях L1, L2 преобладают ионы  $Mn^{3+}$ , а в слоях R1, R2 ионы  $Mn^{4+}$  (рис. 4). Т.е. в ErMO наблюдается инвертирование свойств слоев L1, L2 и R1-, R2-слоев по сравнению с ЕСМО (сравни рис. 4 и рис. 2, b).

В ErMO имеется еще одно качественное отличие от ЕСМО. В равновесном состоянии ЕСМО симметричное распределение зарядов в левых и правых слоях относительно L0-линии на нулевом фоне матрицы кристалла приводило к зарядовой компенсации левых и правых слоев сверхрешеток и к отсутствию спонтанной элек-

трической поляризации без приложения электрического поля. Как будет продемонстрировано ниже, нарушение симметрии соотношения интенсивностей для линий L1, L2 и R1, R2 относительно L0-линии, а также искажение фона матрицы ErMO, на котором расположены эти линии, свидетельствует о нарушении зарядовой компенсации и появлении электрической поляризации в ErMO.

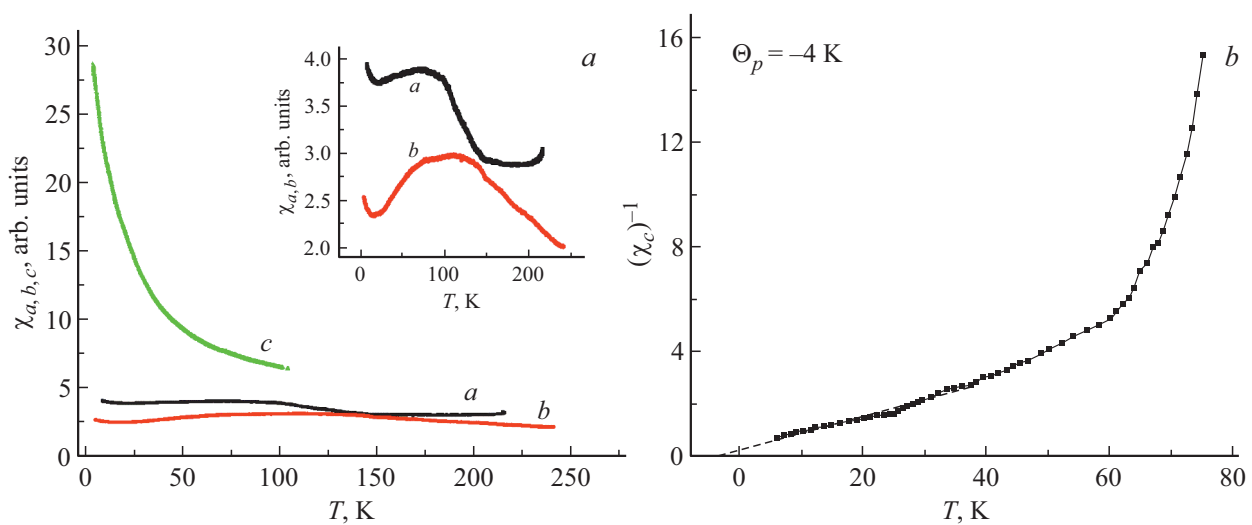
### 3.2. Магнитные свойства $ErMn_2O_5$ . Влияние на них областей фазового расслоения.

На рис. 5, a представлены динамические магнитные восприимчивости вдоль различных осей кристалла ErMO, пропорциональные магнитным моментам образцов в соответствующих направлениях. Так как все кристаллы семейства мультиферроиков  $RMn_2O_5$  с различными редкоземельными ионами, включая и немагнитные ионы Y and Bi, характеризуются близкими температурами Нееля  $T_N \sim 40$  К, то можно утверждать, что магнитное упорядочение во всех этих мультиферроиках определяется подсистемой ионов марганца. Магнитное упорядочение ионов  $R^{3+}$  в соединениях с 3d-ионами (ортоферритах и ортохромитах) обычно происходит при низких температурах 5–10 К.

В ErMO обусловленный ионами  $Er^{3+}$  резкий рост магнитной восприимчивости наблюдается вдоль оси c при понижении температуры вплоть до 5 К (рис. 5, a). При этом максимума магнитной восприимчивости, характерного для их магнитного упорядочения не наблюдается. Таким образом, во всем наблюдаемом нами интервале температур от 5 К и выше ионы  $Er^{3+}$  находятся в парамагнитном состоянии. Вблизи температуры 44 К, соответствующей температуре магнитного упорядочения Mn-подсистемы матрицы кристалла, аномалии восприимчивости вдоль оси c также не наблюдается. Это позволяет предположить, что восприимчивость по оси c определяется преимущественно ионами  $Er^{3+}$ .

Парамагнитная восприимчивость ионов  $Er^{3+}$  вдоль оси c при  $T > 5$  К описывается законом Кюри–Вейсса  $\chi = C_M / (T - \theta_p)$  (где  $\chi$  — магнитная восприимчивость;  $C_M$  — постоянная Кюри, позволяющая определить эффективный магнитный момент;  $\theta_p$  — температура Кюри, ниже которой возникает спонтанная намагниченность) (рис. 5, b). Как видно, зависимость обратной восприимчивости от температуры линейна в интервале температур 5–65 К, хотя наклон  $\chi^{-1}(T)$  немного изменяется при  $T \approx 25$  К. Полученные из закона Кюри–Вейсса значения температуры Кюри и эффективного магнитного момента составляют  $\theta_p = -4$  К и  $\mu \sim 7 \mu_B$  соответственно. Значение эффективного магнитного момента ионов  $Er^{3+}$  оказалось меньше момента изолированного иона  $Er^{3+}$  ( $9.6 \mu_B$ ).

Таким образом, магнитное упорядочение ионов Er в ErMO может происходить лишь при  $T < T_{N1} \approx 4$  К. При температурах  $T > T_{N1}$  ионы Er парамагнитны и ориентируются вдоль оси c внутренним эффективным



**Рис. 5.** Зависимости от температур динамической магнитной восприимчивости ErMO вдоль различных осей, указанных у кривых. На вставке: восприимчивости вдоль осей *a* и *b* показаны в большем масштабе (*a*); Зависимость от температуры обратной магнитной восприимчивости ErMO вдоль оси *c* (*b*).

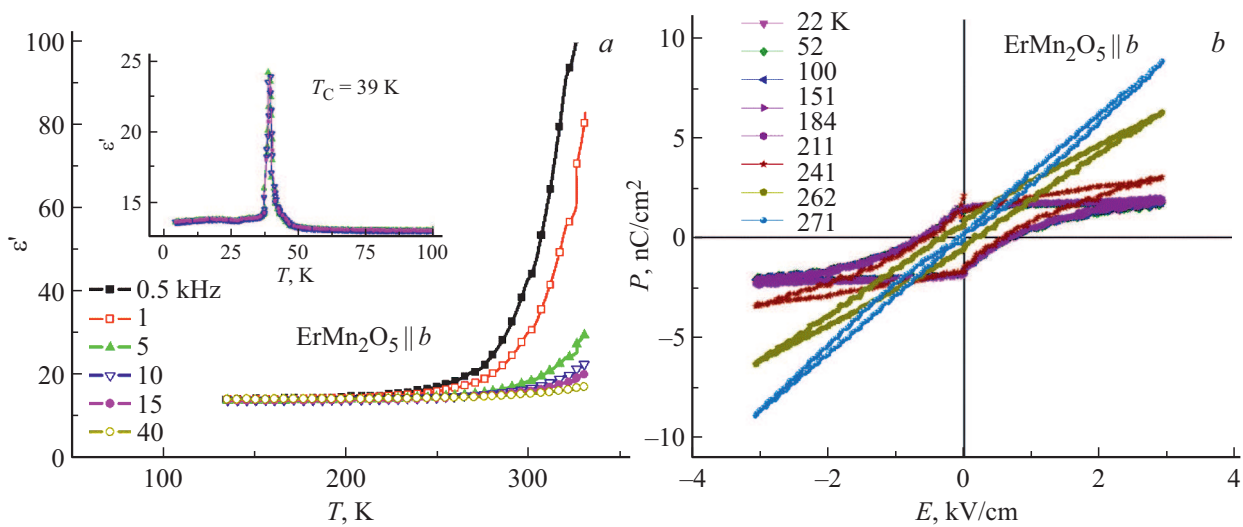
полем, обусловленным орбитальным вкладом в Er момент, а также эффективным полем обменного взаимодействия Er–Mn. При этом парамагнитная восприимчивость ионов Er вдоль оси *c* при  $T > T_{N1}$  значительно превышает магнитные восприимчивости кристаллов ErMO в направлениях осей *a* и *b* (рис. 5, *a*). Как отмечалось выше, на ориентацию магнитных моментов Er также влияет эффективное внутреннее поле Er–Mn обмена, зависящее от спиновых ориентаций и величин магнитных моментов ионов Mn.

Выше отмечалось, что магнитные восприимчивости ErMO в плоскости *ab* (рис. 5, *a* и вставка к нему) обусловлены преимущественно марганцевыми ионами, расположенными в слоях *ab* (рис. 1). При этом максимальными магнитными восприимчивостями обладают ферромагнитные пары ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  в областях фазового расслоения. Тем не менее, как видно из рис. 5, *a*, эти восприимчивости меньше вклада в измеренную восприимчивость вдоль оси *c*, что видимо обусловлено малой концентрацией областей фазового расслоения в объеме кристалла ErMO (также, как и в EMO и ESMO [7–10]).

На вставке к рис. 5, *a* в увеличенном масштабе представлены магнитные восприимчивости вдоль осей *a* и *b*. Видно, что в диапазоне температур 5–25 К наблюдается нарастание восприимчивостей с понижением температуры. В интервале температур 25–65 К нарастание восприимчивостей наблюдается с ростом температуры. Таким образом, вблизи 25 К происходит смена знака температурного изменения намагниченности марганцевой подсистемы (вставка к рис. 5, *a*). Вблизи  $T \approx 65$  К зависимости  $\chi(T)$  вдоль осей *a* и *b* выходят на некоторые плато и далее медленно спадают в диапазоне температур ~150–170 К (в направлении оси *a*) и вблизи 250 К (вдоль оси *b*) (вставка к рис. 5, *a*). Таким образом, в

ErMO аномальное поведение обратной восприимчивости вблизи 25 К и довольно резкое изменение наклона ее температурной зависимости вблизи 65 К (рис. 5, *b*) указывает на изменение состояния ионов Mn вблизи этих температур.

По отношению к областям фазового расслоения, содержащим ферромагнитные пары ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  и электроны, перезаряжающие эти ионы в слоях *ab* при двойном обмене, эффективное магнитное поле ионов  $Er^{3+}$  вдоль оси *c* оказывается поперечным. Оно вызывает прецессию электронов внутри областей фазового расслоения, индуцируя диамагнитный отклик, понижающий эффективный момент ионов Er вдоль оси *c*. Это является причиной отмеченного выше уменьшения эффективного магнитного момента ионов  $Er^{3+}$ , полученного из закона Кюри–Вейсса для ErMO, по сравнению с его значением для изолированного иона  $Er^{3+}$ . Как оказалось, уменьшение момента ионов Er в ErMO также обусловлено влиянием областей фазового расслоения Mn-подсистемы. Таким образом, самосогласованное влияние магнитных Er- и Mn-подсистем друг на друга за счет Er–Mn обменного взаимодействия характеризуют температурные корреляции в изменениях состояний Er–Mn-подсистем. Резкое нарастание намагниченности ионов Er с понижением температуры усиливает диамагнитный отклик электронов в областях фазового расслоения. Этот отклик, в свою очередь, зависит от концентрации электронов, перезаряжающих ферромагнитные пары ионов  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$  в этих областях, определяя их магнитный момент. Концентрация таких электронов уменьшается с нарастанием поля ионов Er при понижении температуры до 25 К. При  $T < 25$  К диамагнитный отклик не увеличивается, а моменты ионов марганца с понижением температуры нарастают по закону Кюри–Вейсса. Описанный процесс определя-



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $\epsilon'$  вдоль оси  $b$  для ряда частот, указанных на рисунке. На вставке показаны не имеющие частотной дисперсии максимумы  $\epsilon'$  для оси  $b$  (а); петли электрической поляризации ErMO вдоль оси  $b$ , измеренные PUND методом для ряда температур (б) [18].

ет поведение намагниченности марганцевой подсистемы ниже 65 K (вставка к рис. 5, а).

Магнитный вклад областей фазового расслоения ионов Mn вдоль осей  $a$  и  $b$  при  $T > 65$  K наиболее отчетливо проявляется при выходе восприимчивостей вдоль этих осей на температурные плато с более медленным их падением при росте температур до указанных выше температур (вставка к рис. 5, а). Эти предельные температуры, при которых происходит падение высокотемпературных магнитных восприимчивостей, естественно связать с температурами, при которых тепловая энергия  $kT$  становится равной высоте барьеров на границах областей фазового расслоения и состояния областей фазового расслоения резко изменяются. Ниже этих температур возникает замороженное суперпарамагнитное состояние, характеризующееся наличием магнитных петель гистерезиса [28]. При более высоких температурах области фазового расслоения находятся в обычном суперпарамагнитном состоянии, не обладающем остаточными намагниченностями в магнитном поле, равном нулю.

### 3.3. Диэлектрические и полярные свойства EgMO и проявления в них свойств областей фазового расслоения.

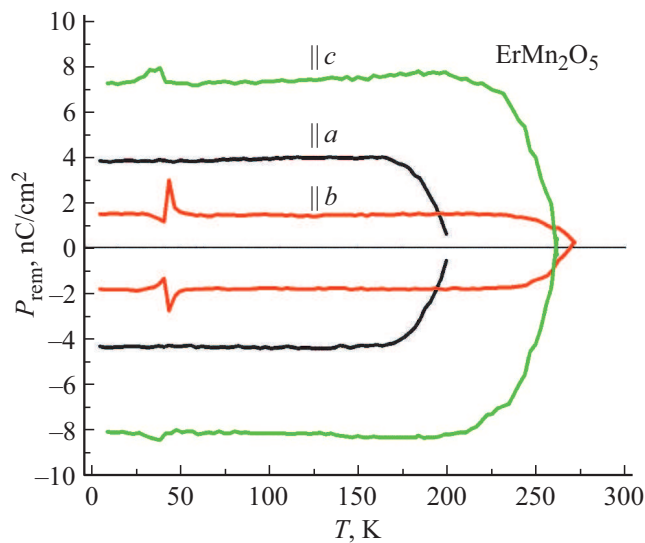
В нашей работе [18] было изучено сегнетоэлектрическое состояние EgMO. На рис. 6, а для определения температуры существования упорядоченного сегнетоэлектрического состояния EgMO представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости вдоль оси  $b$  в широком диапазоне температур. На вставке рис. 6, а показаны частотно-независимые максимумы диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  вблизи температуры

Кюри  $T_C \approx 39$  K, свидетельствующие о сегнетоэлектрическом фазовом переходе при этой температуре.

Как было показано в [18], при  $T > T_C$  вдоль всех осей EgMO наблюдаются петли гистерезиса с остаточной поляризацией до температур, значительно более высоких чем  $T_C$ . Мы связывали это с существованием высокотемпературных полярных областей фазового расслоения, формирующих замороженное суперпараэлектрическое состояние, демонстрирующее петли гистерезиса электрической поляризации.

Как видно из рис. 6, а частотно-независимая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  вдоль оси  $b$  минимальна и не зависит от температуры вплоть до  $\sim 270$  K, начиная с которой начинается частотно-зависимый рост  $\epsilon'$ . На рис. 6, б приведены петли гистерезиса электрической поляризации вдоль оси  $b$ . Видно, что петли гистерезиса существуют от самых низких температур до температуры, близкой той, при которой начинается резкий рост частотно-зависимых величин диэлектрической проницаемости (рис. 6, а). Аналогичная ситуация имеет место для диэлектрической проницаемости и электрической поляризации вдоль оси  $a$  до температуры  $\sim 170$  K, а вдоль оси  $c$  до  $\sim 250$  K.

На рис. 7 представлены температурные зависимости остаточной поляризации  $P_{\text{rem}}$  петель электрической поляризации для всех осей EgMO. Они указывают величины электрических поляризаций для этих осей, а также температуры, до которых такие поляризации существуют. Низкотемпературные аномалии на зависимостях  $P_{\text{rem}}$  вдоль оси  $b$  при температуре  $\sim 39$  K соответствуют низкотемпературному сегнетоэлектрическому переходу матрицы кристалла EgMO (см. вставку к рис. 6, а). Широкая низкотемпературная аномалия  $P_{\text{rem}}$  вдоль оси  $c$  ниже  $\sim 40$  K свидетельствует о структурном изменении



**Рис. 7.** Температурные зависимости остаточной поляризации  $P_{\text{rem}}$  в петлях электрической поляризации, измеренных вдоль всех осей кристалла [18].

областей фазового расслоения, вызванным влиянием ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Полярность областей фазового расслоения во всех изученных  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  обусловлена следующими двумя факторами. Внутри этих областей двойной обмен, связанный с переносом  $e_g$ -электронов между парами ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ , приводит к тому, что в позициях ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (кислородных октаэдрах) оказываются ян-теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , которые деформируют эти октаэдры. В свою очередь, меньшие по размеру ионы  $\text{Mn}^{4+}$  (по сравнению с ионами  $\text{Mn}^{3+}$ ) оказываются в нецентральных пятиугольных пирамидах и также добавочно их искажают. Оба фактора приводят к нецентросимметричности областей фазового расслоения и к их полярности [15–18]. Эти области формируют суперпараэлектрическое состояние, которое ниже некоторых температур находится в замороженном суперпараэлектрическом состоянии. Отклик локальных полярных областей в таком состоянии на приложенное электрическое поле имеет вид петель гистерезиса электрической поляризации с остаточной поляризацией.

Замороженное суперпараэлектрическое состояние для локальных сегнетоэлектрических областей в диэлектрической центросимметричной матрице было рассмотрено ранее теоретически [29], и экспериментально обнаружено в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  ( $R = \text{Gd}, \text{Bi}, \text{Tb}, \text{Er}$ ) [15,16,18,19]. В этих работах было показано, что замороженное суперпараэлектрическое состояние существует до температур, при которых кинетическая энергия свободных носителей заряда сравнивается с высотой барьеров на границах областей. Этот же критерий соответствует и требованию к температурам существования магнитного состояния, что и наблюдается нами в данной работе (сравни вставку к рис. 5, а для осей  $a$  и  $b$  и рис. 7).

Таким образом, нанобласти фазового расслоения действительно являются мультиферроидными и существуют до температур, значительно превышающих температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений матрицы кристаллов.

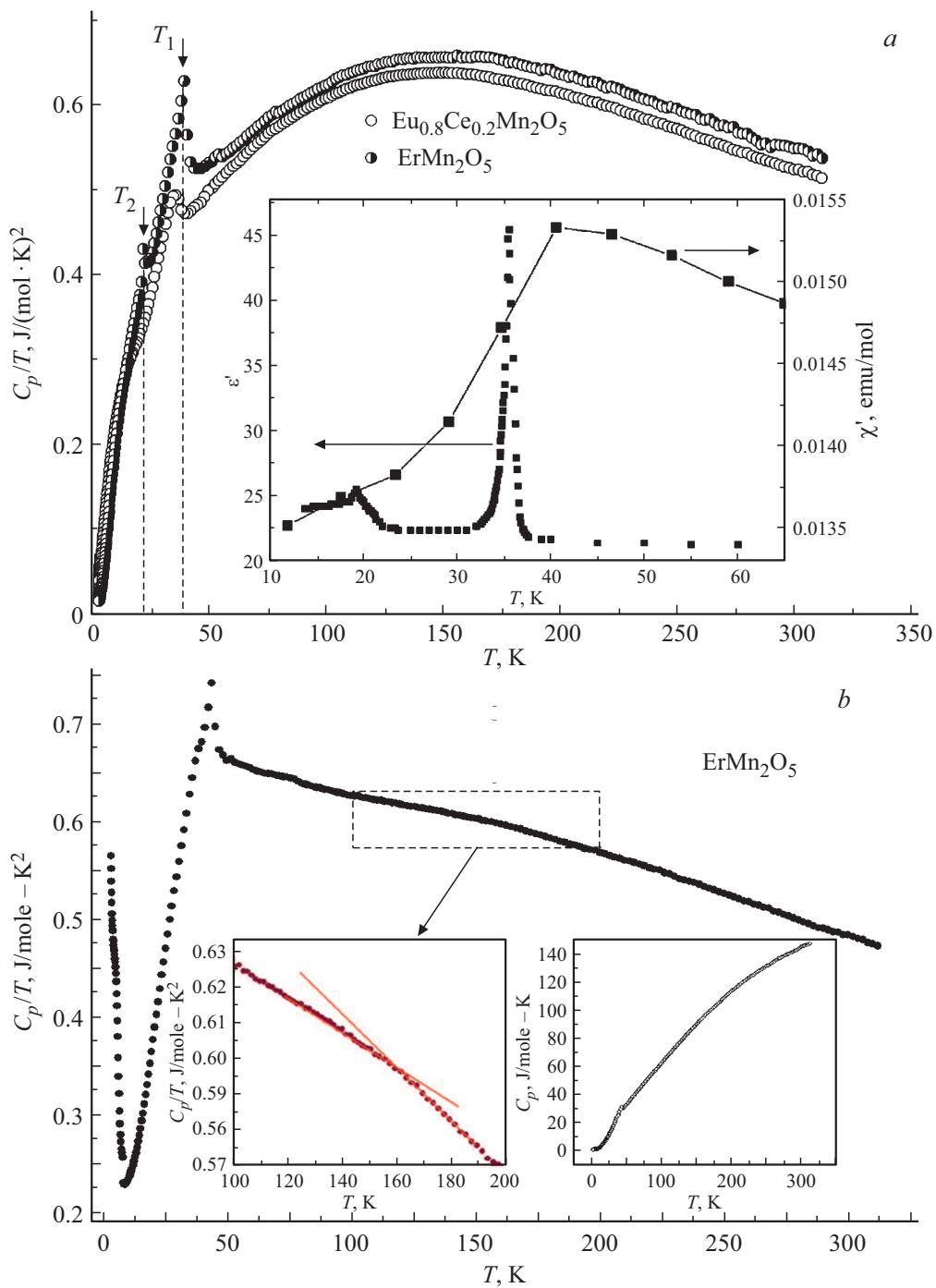
### 3.4. Температурная зависимость теплоемкости $\text{ErMO}$ .

Из магнитных и диэлектрических исследований следует, что в кристаллах  $\text{ErMO}$  имеются два типа фазовых превращений: магнитный и сегнетоэлектрический фазовые переходы в матрице кристалла; а также фазовые превращения в 2D-областях фазового расслоения. Эти превращения наблюдаются при температурах, до которых существует замороженное суперпарамагнитное и суперпараэлектрическое состояния. Рассмотрим, как эти изменения состояний проявляются в температурной зависимости теплоемкости  $\text{ErMO}$ . При этом проведем сравнение с ранее изученными теплоемкостями в  $\text{ЕСМО}$  и  $\text{ЕМО}$  [7]. На рис. 8, а представлены температурные зависимости теплоемкости в  $\text{ЕСМО}$  и  $\text{ЕМО}$  [7]. Как отмечалось выше, в  $\text{ЕСМО}$  ван-флековские ионы  $\text{Eu}^{3+}$  (с основным состоянием ( ${}^7F_0$ )) являются слабо магнитными и магнитный момент у них нарастает с ростом температуры только за счет подмешивания возбужденного магнитного состояния  ${}^7F_1$ . Магнитный момент ионов  $\text{Eu}^{3+}$  мал и ориентирован в плоскости  $ab$  при всех температурах. Намагниченность марганцевой подсистемы в  $\text{ЕСМО}$  и  $\text{ЕМО}$  также ориентирована в плоскости  $ab$  и отсутствует поперечное поле, индуцирующее диамагнитный отклик в марганцевой подсистеме. Таким образом, эффективное поле, индуцируемое намагниченностью ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , слабо влияет на состояния марганцевых подсистем этих соединений. Для  $\text{ЕМО}$  наблюдаются отчетливые аномалии теплоемкости в окрестностях температур  $T_1 = 39 \text{ K}$ ,  $T_2 = 21 \text{ K}$ . Они обусловлены антиферромагнитным и сегнетоэлектрическим фазовыми переходами, соответственно, которые ранее наблюдались в [30].

Температурные зависимости  $C_p/T$  для  $\text{ЕСМО}$  обнаруживают аномалии, сдвинутые в более низкие температуры по сравнению с  $\text{ЕМО}$ : вблизи 34 К и размытую аномалию вблизи 15 К (рис. 8, а), также определяемые последовательностью антиферромагнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. Таким образом, поведение теплоемкости в  $\text{ЕСМО}$  и  $\text{ЕМО}$  при низких температурах ( $T < 50 \text{ K}$ ) определяется динамикой как фононной, так и магнитной подсистем [7].

В кристаллах  $\text{ErMO}$  наблюдается принципиально другая зависимость  $C_p/T(T)$  (рис. 8, б). В высокотемпературной области (при  $T > 60 \text{ K}$ ) изменение  $C_p/T$  линейно с изломом в окрестности 160 К (левая вставка рис. 8, б). В то время как в  $\text{ЕМО}$  и  $\text{ЕСМО}$  температурная зависимость теплоемкости  $C_p/T$  существенно нелинейна при высоких температурах (рис. 8, а). Указанное выше изменение линейного наклона температурной





**Рис. 8.** (a) Температурная зависимость  $C_p/T$  для ЕСМО и  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ . На вставке представлены температуры магнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов в  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$ , которые относятся и к матрице ЕСМО [7]. (b) Температурная зависимость  $C_p/T$  для  $\text{ErMO}$ . На левой вставке в увеличенном масштабе представлено поведение  $C_p/T$  в интервале температур 100–200 К. На правой вставке — зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  во всем диапазоне температур.

зависимости теплоемкости в  $\text{ErMO}$  коррелирует с температурой исчезновения замороженных суперпарамагнитного и суперпараэлектрического состояний областей фазового расслоения вдоль оси  $a$  (левая вставка рис. 8,  $b$  и рис. 7). В низкотемпературной области зависимости  $C_p/T$   $\text{ErMO}$  обнаруживают две аномалии: узкую, с максимумом при  $T_1 = 43$  К и широкую, в виде излома

в окрестности 39 К на фоне резкого падения зависимости  $C_p/T$  при уменьшении температуры. Указанные температуры аномалий  $C_p/T(T)$  близки к температурам магнитного упорядочения  $T_N = 44$  К и сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_C = 39$  К в  $\text{ErMO}$ .

Существенное отличие поведения теплоемкости  $\text{ErMO}$  (рис. 8,  $b$ ) от ЕСМО (рис. 8,  $a$ ) естественно

связать с влиянием сильномагнитного иона  $\text{Er}^{3+}$  с большим орбитальным вкладом на марганцевую подсистему, отсутствующим в ЕСМО.

Особенно существенно проявляются различия влияния ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{ErMO}$  (рис. 8, *b*) и ЕСМО (рис. 8, *a*), соответственно, на низкотемпературную теплоемкость. Дело в том, что при температурах ниже магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений в обоих этих кристаллах имеются фазовые переходы из соразмерных магнитных фаз в несоразмерные фазы, в которых скачком изменяются волновые вектора магнитных структур. Как правило, сегнетоэлектрическое упорядочение реализуется в интервале существования соразмерных магнитных фаз и слабо изменяется при низкотемпературных магнитных соразмерно-несоразмерных фазовых переходах [2]. В  $\text{ErMO}$ , в отличие от других мультиферроиков  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , имеется аномальная низкотемпературная несоразмерная магнитная фаза LT-1D1CM, возникающая ниже  $T \sim 8\text{ K}$ , в которой скачком уменьшается электрическая поляризация. Как это отмечалось выше, сегнетоэлектрическая поляризация обменно-стрикционной природы в  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  формируется вдоль оси *b* за счет обменной стрикции в соразмерной магнитной фазе. Сильно усиливающаяся связь с решеткой ионов  $\text{Er}^{3+}$  вдоль оси *c* кристаллов, резко увеличивает коэрцитивное поле поляризации, обусловленной обменной стрикцией, скачком уменьшая ее величину [2]. Мы связываем резкое нарастание зависимости  $C_p/T$  при понижении температуры при  $T < 8\text{ K}$  (рис. 8, *b*) с фазовым переходом в LT 1D1CM фазу.

#### 4. Заключение

Проведено комплексное исследование магнитных и сегнетоэлектрических свойств, теплоемкости и СВЧ магнитной динамики мультиферроика  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$ , в котором сегнетоэлектрическое упорядочение матрицы кристалла индуцируется его магнитным упорядочением. Эти упорядочения возникают при низких, но близких (39 и 44 K) температурах, соответственно, обеспечивая сильную магнитоэлектрическую связь. Характерным свойством  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  является наличие зарядового упорядочения, обусловленного одинаковым количеством ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , расположенных в соседних слоях, перпендикулярных оси *c* кристалла. Конечная вероятность туннелирования  $e_g$  электронов между соседними парами ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  приводит к энергетической выгоды самопроизвольного формирования нанодоменов фазового расслоения. Эти области представляют собой полупроводниковые гетероструктуры, содержащие чередующиеся ферромагнитные слои с различными магнитными моментами, зависящими от числа ферромагнитных пар ионов  $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  в отдельных слоях сверхрешеток — гетероструктур. Формирующиеся за счет самоорганизации области фазового расслоения занимают малый объем матрицы кристалла. Основное

динамически равновесное состояние областей фазового расслоения формируются при балансе сильных взаимодействий: двойного обмена (с характерной энергией 0.3 eV), взаимодействия Яна-Теллера (0.7 eV) и кулоновского отталкивания (1 eV). По этой причине они существуют в широком диапазоне температур от низких до температур выше комнатной, являясь мультиферроидными и с сильным магнитоэлектрическим взаимодействием. В работе впервые исследовано влияние ионов  $\text{Er}^{3+}$ , обладающих большим магнитным моментом, с существенным орбитальным вкладом, обеспечивающим сильную связь с решеткой. Показано, что именно влияние ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  обуславливает появление спонтанной электрической поляризации областей фазового расслоения, которая сосуществует с их ферромагнитным упорядочением. Влияние ионов  $\text{Er}^{3+}$  на состояния проводящих ферромагнитных областей фазового расслоения приводит к сложной картине температурных изменений намагниченности  $\text{ErMO}$ , обусловленной самосогласованным влиянием магнитных Er и Mn подсистем друг на друга за счет Er–Mn обменного взаимодействия. В  $\text{ErMO}$  обнаружен резкий рост температурной зависимости  $C_p/T$  при температурах ниже 8 K, обусловленный низкотемпературным, одномерным несоразмерным магнитным фазовым переходом LT 1D1CM, резко скачком понижающим обменно-стрикционную электрическую поляризацию. Это обусловлено особенностями основного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guba, S.-W. Cheong. *Nature* (London) **429**, 392 (2004).
- [2] Y. Noda, H. Kimura, M. Fukunaga, S. Kobayashi, I. Kagomiya, K. Kohn. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434206 (2008).
- [3] P.G. Radaelli, L.C. Chapon. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434213 (2008).
- [4] P.G. de Gennes. *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [5] Л. П. Горьков. *УФН* **168**, 655 (1998).
- [6] J. van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434217 (2008).
- [7] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, S.G. Lushnikov, M.P. Scheglov, S.N. Gvasaliya, A. Savvinov, R.S. Katiyar, H. Kawaji, T. Atake. *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
- [8] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, M.P. Scheglov. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 456003 (2011).
- [9] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, В.Г. Залесский. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 429 (2012).
- [10] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 346002 (2012).
- [11] В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц. *ФТТ* **59**, 1932 (2017).
- [12] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, V.G. Zaleskii, B.Kh. Khannanov. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 336001 (2013).

- [13] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits. J. Phys. Conf. Ser, **572**, 012046 (2014).
- [14] V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, B.Kh. Khannanov, M.P. Scheglov, V.G. Zaleskii. JETP Lett. **100**, 407 (2014).
- [15] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. JETP Lett. **103**, 248 (2016).
- [16] B.Kh. Khannanov, V.A. Sanina, E.I. Golovenchits, M.P. Scheglov. JMMM **421**, 326 (2017)
- [17] В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов. ФТТ **60**, 531 (2018).
- [18] Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **62**, 257 (2020).
- [19] Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **62**, 574 (2020).
- [20] С.И. Воробьев, Е.И. Головенчиц, В.Р. Коптев, Е.Н. Комаров, С.А. Котов, В.А. Санина, Г.В. Щербаков. Письма в ЖЭТФ **91**, 561 (2010).
- [21] С.И. Воробьев, Д.С. Андриевский, С.Г. Барсов, А.Л. Геталов, Е.И. Головенчиц, Е.Н. Комаров, С.А. Котов, А.Э. Морослин, А.Ю. Мищенко, В.А.Санина, Г.В. Щербаков. ЖЭТФ **150**, 1170 (2016).
- [22] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 533 (2001).
- [23] J. Lorenzana, J.C. Castellani, C. Castro Di. Europhys. Lett. **57**, 704 (2002).
- [24] K.I. Kugel', A.L. Rakhmanov, A.O. Sboychakov, F.V. Kustmarsev, N. Roccia, A. Bianconi. Supercond. Sci. Technol. **22**, 014007 (2009).
- [25] Е.И. Головенчиц, Б.Х. Ханнанов, В.А. Санина. Письма в ЖЭТФ **111**, 826 (1920).
- [26] В.А. Санина, Л.М. Сапожникова, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов. ФТТ **30**, 3015 (1988).
- [27] А.В. Бабинский, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, Л.М. Сапожникова. ФТТ **34**, 108 (1992).
- [28] A. Maeda, T. Satake, T. Fujimori, H. Kuroda. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 245 (1990).
- [29] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. Phys. Rev. B **78**, 134107 (2008).
- [30] H. Nakamura, M. Ishikawa, K. Kohn, M. Ishikawa, J. Phys. IV France, C **1**, 7, 365 (1997).

*Редактор Ю.Э. Китаев*