

03,05,11

Регулирование энергии активации и магнитоимпеданса частотой переменного тока в сульфиде марганца с частичным замещением ионами самария

© С.С. Аплеснин, А.М. Харьков, М.Н. Ситников

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: apl@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 21 августа 2023 г.

В окончательной редакции 21 августа 2023 г.

Принята к публикации 5 октября 2023 г.

Исследуются динамические характеристики твердого раствора $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ методами импедансной спектроскопии в интервале частот $10^2\text{--}10^6$ НЗ и ИК-спектроскопии в области температур 80–500 К. По годографу импеданса найдено время релаксации носителей тока и его зависимость от температуры. Установлена корреляция температур аномалий транспортных характеристик и частоты смягчения ИК-моды колебаний октаэдра. Найдена зависимость энергии активации от частоты и критическая частота перехода от полупроводникового к металлическому типу проводимости. Определена смена знака магнитного импеданса и магнитосопротивления на переменном токе в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ при нагревании и их максимум в области электронно-структурного перехода. Магнитоимпеданс в парафазе объясняется изменением диэлектрической проницаемости в магнитном поле.

Ключевые слова: полупроводники, импеданс, магнитосопротивление.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56541.186

1. Введение

Управление транспортными характеристиками в полупроводниках под действием внешнего магнитного поля представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В электрически неоднородных полупроводниках транспортные характеристики при постоянном и переменном токе в магнитном поле могут качественно отличаться. В области p – n -перехода в Si при комнатной температуре в магнитном поле 5 Т наблюдается большой магниторезистивный эффект [1,2], который обусловлен перераспределением пространственного заряда в области перехода. При переменном токе добавляется электрическая емкость, которая также меняется в магнитном поле. Магнитоёмкостный эффект в полупроводниках $\text{Ho}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ зависит от радиуса неоднородности и времени релаксации носителей тока, которое определяется взаимодействием с магнитной и упругой подсистемами [3]. Регулировать электрическую неоднородность можно за счет изменения валентности, концентрации и температуры.

Изменение валентности достигается за счет химического давления при изменении концентрации. Например, в системе с анионным замещением $\text{TmSe}_{1-x}\text{Te}_x$ переход от двухвалентного TmTe к трехвалентному TmSe достигается при $x = 0.4$ (открывается щель с энергией 0.04 eV [4,5]). Обменно-индуцированный переход валентности исследовался в $\text{Tm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ [6]. Халькогениды Eu демонстрируют обменное расщепление $5d$ -зоны проводимости в магнитоупорядоченном состоянии, что

приводит к смещению дна зоны проводимости („красное смещение“) и к уменьшению щели между локализованными $4f$ - и зонными $5d$ -состояниями. При 300 К, когда концентрация ионов европия $x = 0.2$ превышает концентрацию протекания $x_c = 0.17$, открывается щель между $5d$ -зоной и $4f^{13}$ -состоянием, ширина которой меняется от 40 до 160 meV. Постоянная решетки до концентрации $x = 0.2$ соответствует Tm^{3+} , выше $x = 0.4$ Tm^{2+} и при низких температурах $T < 50$ К валентность тулия увеличивается до $\text{Tm}^{2.175+}$ [7].

В сульфиде марганца при замещении марганца ионами самария переменной валентности возможны флуктуации зарядового состояния. Сульфид марганца — магнитный полупроводник с температурой Нееля 150 К, щель в спектре электронных возбуждений — 3 eV [8]. Сульфид самария относится к полупроводникам с промежуточной валентностью и при давлении 5.6 kbar переходит в металлическое состояние в результате сжатия решетки и уменьшения параметра решетки a от 0.597 до 0.569 nm [9,10]. Валентность самария зависит от величины гибридизации $4f$ - и $5d$ -зон и ширины $4f$ -уровня. В зависимости от содержания ионов Sm в кластере (например, кластер может состоять из одиночных ионов Sm), димеры в матрице сульфида марганца с параметром решетки $a = 0.521$ nm испытывают разное химическое давление со стороны ионов марганца. Возможны флуктуации валентности самария в $\text{Mn}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$, которые сопровождаются локальными деформациями решетки. При нагревании меняется химическое давление на ионы самария со стороны матрицы MnS , у кото-

рого коэффициент теплового расширения составляет $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [11]. Например, небольшие структурные искажения, приводящие к изменению объема на 0.48% в материале LK-99, приводят к комнатной сверхпроводимости [12]. В SmS при гибридизации состояний f и d образуются экситоны [13]. В твердом растворе $\text{Mn}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ образование экситонов приводит к вырождению оболочки t_{2g} , которое снимается кристаллическим полем октаэдра при его деформации и магнитным полем. Т.е., топология электрически неоднородного состояния меняется в магнитном поле, что приводит к изменению частотной зависимости диэлектрической проницаемости в магнитном поле, и создаются предпосылки для магнитоимпеданса.

2. Материалы и ИК-спектроскопия

Фазовый состав и кристаллическая структура образца $\text{Mn}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ исследовалась на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при комнатной температуре. На рис. 1 приведена рентгенограмма образца. Пики, возникающие при отражении от плоскостей, параллельных оси Z , с индексами Миллера (hkl), можно аппроксимировать двумя линиями, расстояние между которыми превышает погрешность подгонки. Например, пик (220) расщепляется на два с $2\Delta\theta = 48.85(2)$ и $48.89(2)$. Погрешность аппроксимации пиков (hkl) двумя линиями превышает расстояние между ними. Интенсивности расщепленных рентгеновских линий (вставка на рис. 1) отличаются на порядок, и их можно связать с параметрами решетки $a(\text{Mn-Sm})/a(\text{Mn-Mn}) = 0.0008$, которые отличаются на 0.08%. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, синтезированные соединения имеют кубическую решетку типа NaCl с параметром решетки $a = 0.526 \text{ nm}$. Это позволяет предположить, что катионы самария остаются близкими к трехвалентному состоянию, т.к. линейная интерполяция до $x = 1$ дает $a = 0.566 \text{ nm}$.

Импеданс, активная и реактивная части импеданса измерены на анализаторе компонентов AM-3028 в частотном интервале $\omega = 10^2 - 10^6 \text{ Hz}$ при температурах 80–400 К, амплитуда переменного напряжения составляла 1 В. Для расчета спектров импеданса применялась программное обеспечение ZView (Scribner Associates Inc.). Электросопротивление измерено четырехконтактным методом в интервале температур 80–500 К на мультиметре Keysight 3458A, ИК-спектр получен на Фурье-спектрометре ФСМ2202 с разрешением 0.5 cm^{-1} .

Корреляцию структурных и электронных переходов определим из ИК-спектров. Например, электронный переход в окислах ванадия влечет за собой изменения в структуре, которые проявляются в рамановских и ИК-спектрах [14]. Либо понижение симметрии кристалла приводит к перестройке электронного спектра. Твердый раствор $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ является электрически неоднород-

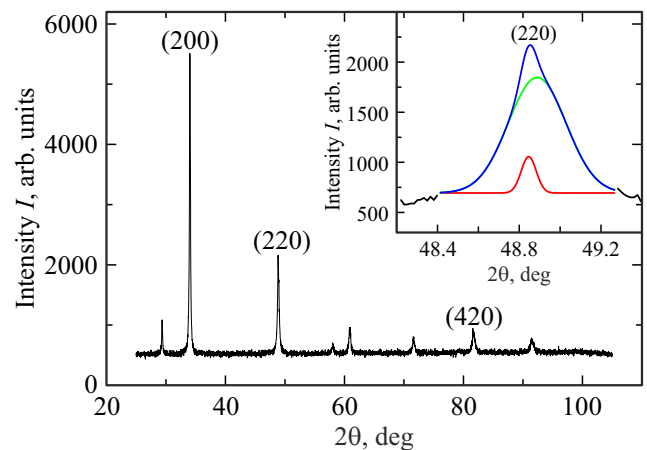


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$. На вставке подгонка пика (220) двумя гауссовскими линиями.

ным, содержит кластеры SmS, ионные радиусы и длины связей Sm–S–Sm, Mn–S–Mn и Sm–S–Mn отличаются. Поэтому из ИК-спектров можно определить локальные искажения структуры в области расположения ионов самария. На рис. 2 представлены ИК-спектры $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$.

В интервале частот $550 - 650 \text{ cm}^{-1}$ найдена мода колебаний, отсутствующая в сульфиде марганца и обусловленная октаэдрами, содержащими ионные связи Sm–S–Mn и Sm–S–Sm. В хлоридных системах LiCl–KCl частота колебаний октаэдра с Sm^{2+} $\omega = 425 \text{ cm}^{-1}$, а для трехвалентного Sm^{3+} $\omega = 572 \text{ cm}^{-1}$ [15]. В пирохлорах в области частот $570 - 650 \text{ cm}^{-1}$ в рамановских и ИК-спектрах наблюдается растягивающая мода колебаний октаэдра SnO_6 [16,17]. В манганитах $\text{La}_{0.67}\text{Pr}_{0.03}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.67}\text{Er}_{0.03}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ в рамановских спектрах найдена E_g -мода с $\omega = 610 \text{ cm}^{-1}$, которая характеризуется колебаниями связей Mn–O и O–Mn–O [18,19]. В муллитте $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ вычислена Ag-мода октаэдра с $\omega = 595 \text{ cm}^{-1}$ со смещением четырех ионов кислорода в плоскости XY [20]. Структурные дефекты в пирохлорах понижают локальную симметрию и допускают электронные переходы, которые отсутствуют в исходном соединении [21,22].

Температурная зависимость частоты максимума ИК-поглощения обнаруживает ряд аномалий (рис. 2). При нагревании выше 100 К частота колебаний резко уменьшается в антиферромагнитной фазе до температуры Нееля $T_N = 140 \text{ K}$, что связано с уменьшением вклада магнитоупругого взаимодействия в эффективный модуль упругости. В интервале 220–240 К сдвиг частоты моды колебаний октаэдра на 2.5 cm^{-1} вызван локальным структурным переходом. Структурные переходы сдвигового типа наблюдаются в кристалле перовскита Rb_2KInF_6 , где изменение симметрии происходит за счет поворота октаэдров InF_6 [23]. Фазовый переход из кубической фазы G_0 в тетрагональную фазу G_1 является переходом второго рода, фазовый переход из G_1 фазы

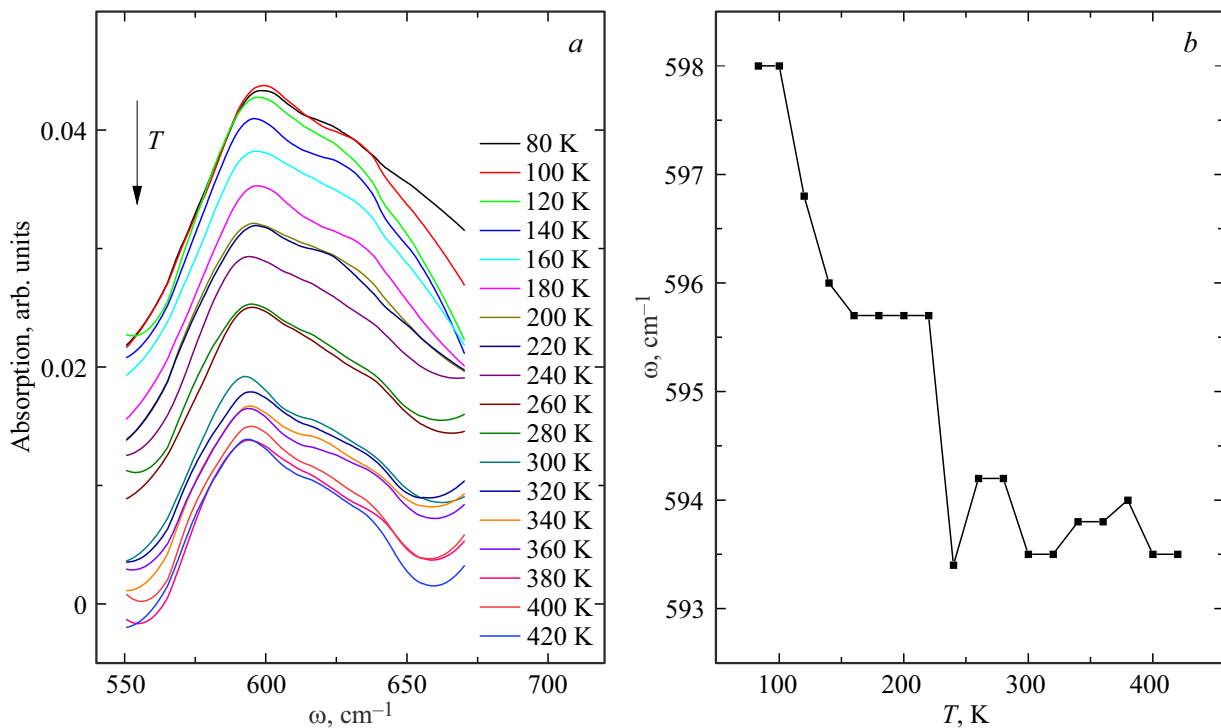


Рис. 2. ИК-спектр $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ при разных температурах (а) и частота максимума ИК-поглощения в зависимости от температуры (б).

в моноклинную фазу G_2 является переходом первого рода, они соответственно сопровождаются вращением на угол ϕ и имеют вид $(0, 0, \phi)$ для перехода G_0-G_1 и (ψ, ϕ, ϕ) для перехода G_1-G_2 . Можно предположить, что изменение модуля упругости происходит за счет поворота октаэдров со связями $\text{Sm}-\text{S}-\text{Mn}$ и $\text{Sm}-\text{S}-\text{Sm}$. При температурах 300 и 375–400 К имеется тенденция к изменению частоты, которая находится в пределах погрешности измерений. Возможно, эти изменения также вызваны локальными деформациями областей с ионами самария.

3. Проводимость и импеданс

В твердом растворе $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ проводимость обусловлена электронами ионов самария, поэтому локальные деформации проявятся в проводимости и в импедансе. На рис. 3 представлена проводимость поликристаллических образцов $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в зависимости от температуры.

Температуры скачков проводимости $T = 96, 232$ и 365 К коррелируют с аномалиями в ИК-спектрах. При 96 К спиновые поляроны самолокализуются с образованием ферронов, что приводит к туннельному типу проводимости с энергией активации $dE = 8.3$ meV и к уменьшению сопротивления (вставка на рис. 3). Скачок $\sigma(T)$ при 166 К вызван понижением симметрии сульфата марганца до ромбоэдрической, что согласуется с температурой максимума коэффициента теплового рас-

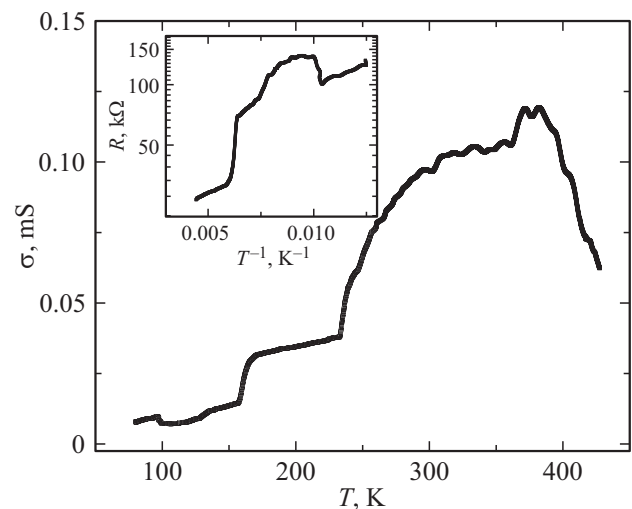


Рис. 3. Проводимость $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в зависимости от температуры. На вставке: сопротивление в зависимости от обратной температуры.

ширения MnS при 165 К [24]. Рост проводимости на 55% при 232 К вызван локальным структурным искажением в окрестности ионов самария, что вызывает перераспределение спектральной плотности электронных примесных состояний на уровне химпотенциала.

Механизм рассеяния носителей тока выявим из импеданса. На рис. 4 приведены зависимости компонент импеданса $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ от температуры. Из импеданса

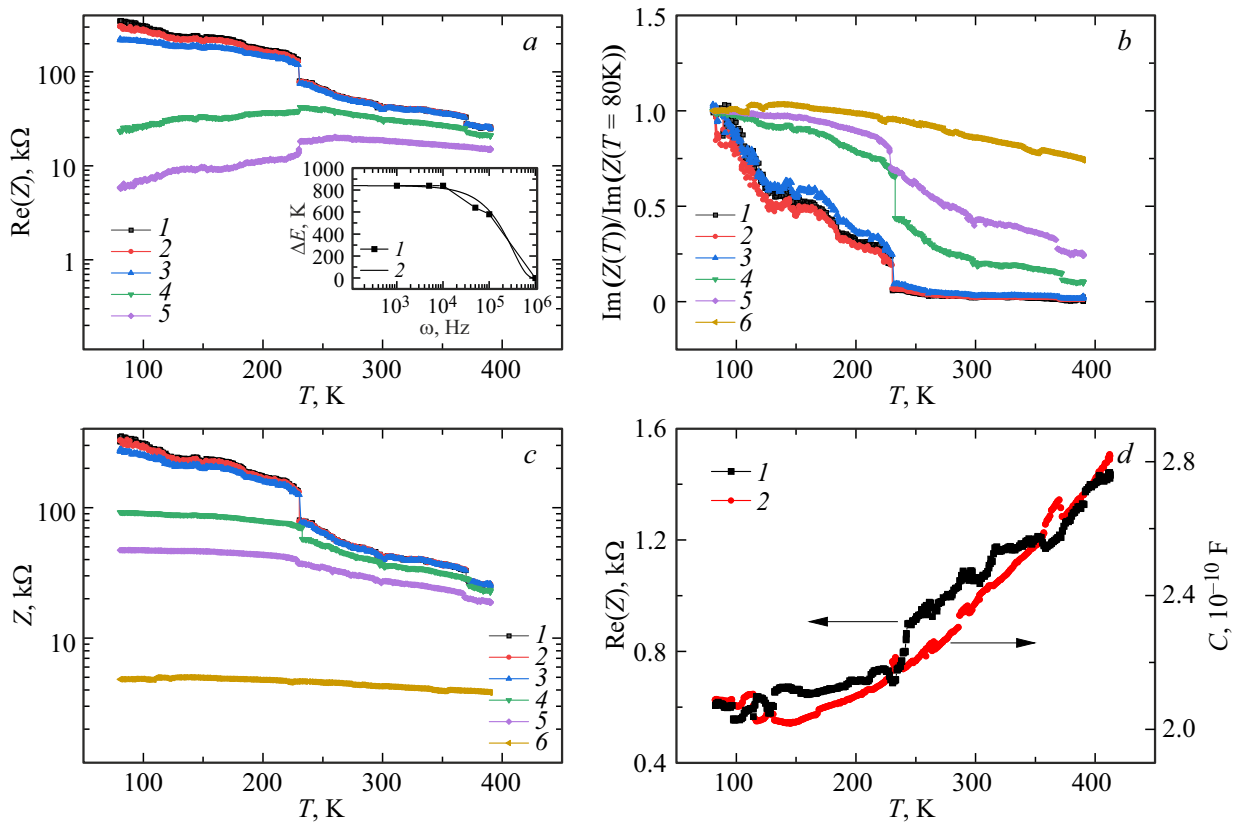


Рис. 4. Действительная (a) и нормированная мнимая (b) части импеданса Z (c) в зависимости от температуры на частотах $\omega = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5), 1000 (6) kHz для $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$. Активное сопротивление (1) и емкость (2) на частоте $\omega = 1$ MHz (d). На вставке — энергия активации ΔE в зависимости от частоты ω : 1 — эксперимент, 2 — аппроксимирующая зависимость $\Delta E = \Delta E_0(\omega_c - \omega)^3$.

установим динамические характеристики носителей тока и время релаксации.

Из зависимостей $\text{Re}(Z(T))$ видно, что при частотах ниже некоторой критической частоты ω_c сопротивление уменьшается при нагревании. При $\omega > 10^4$ Hz сопротивление растет при нагревании до температуры 232 K. С ростом частоты выше 100 kHz активная часть импеданса растет при нагревании во всей исследованной области температур (рис. 4, d). Реактивное сопротивление обусловлено емкостью, т.е. $X = \text{Im}(Z) = 1/\omega C$, $C = 1/\omega X$. Ниже температуры Нееля, где температурный коэффициент сопротивления максимален, $\text{Re}(Z(T))$ резко увеличивается на частотах $\omega < \omega_c$ и уменьшается при $\omega > 10^4$ Hz. На границе области Sm–S–Mn возникают локализованные состояния дырок в результате экранирования ионов самария $\text{Sm}^{2+\delta}$. Сопротивление в области высоких частот обнаруживает дисперсию, и проводимость вызвана диэлектрическими потерями $\sigma(\omega) = \omega \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon(\omega))$ в локальной области с активационными барьерами на границах Sm–S–Mn [25]. Подобный переход от активационной проводимости к металлическому типу наблюдался в монокристаллах релаксарного сегнетоэлектрика $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ выше температуры сегнетоэлектрического перехода на частоте 100 kHz [26].

Активационный барьер вызван накоплением заряда на границах в результате диффузии дырок под действием внешнего поля, и с ростом частоты внешнего переменного электрического поля энергия активации аппроксимируется степенной зависимостью $\Delta E = \Delta E_0(\omega_c - \omega)^3$ (вставка на рис. 4, a).

Время релаксации носителей тока найдем из частотной зависимости импеданса. Действительная и мнимая части импеданса в зависимости от частоты представлены на рис. 5.

Компоненты импеданса хорошо описываются в модели Дебая:

$$\text{Re} Z(\omega) = \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \text{Im} Z(\omega) = \frac{B\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где τ — время релаксации носителей тока, A и B — параметры.

Время релаксации уменьшается в области температур 80–100 K и имеет минимум при 100 K, где проводимость обнаруживает скачок. Наибольшие изменения времени релаксации наблюдаются в области магнитного фазового перехода в результате взаимодействия носителей заряда с магнитной подсистемой и в окрестности структурного перехода за счет взаимодействия с упругой подсистемой. Время релаксации выше 240 K слабо

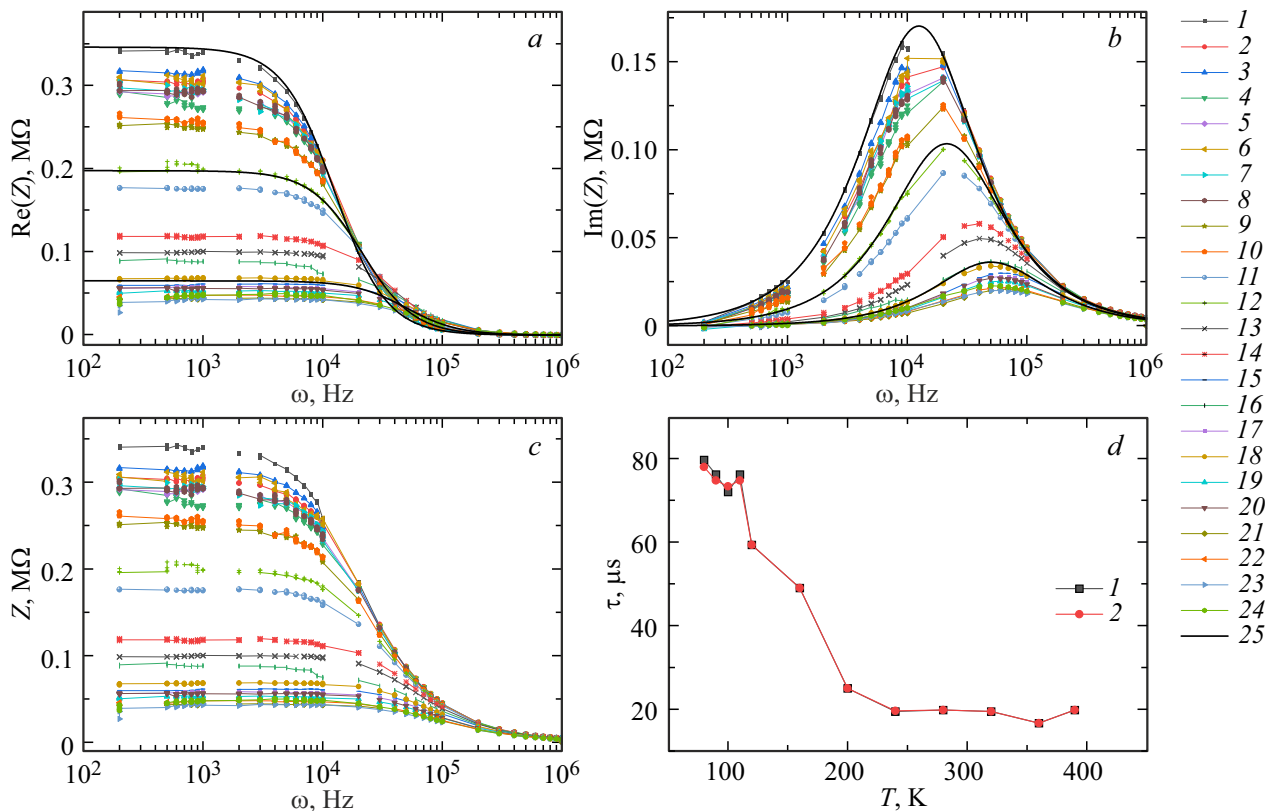


Рис. 5. Частотная зависимость действительной (a) и мнимой (b) частей импеданса Z (c) для образца $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в нулевом магнитном поле (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23) и в магнитном поле $H = 12 \text{ kOe}$ (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24) при температурах $T = 80$ (1, 2), 90 (3, 4), 100 (5, 6), 110 (7, 8), 120 (9, 10), 160 (11, 12), 200 (13, 14), 240 (15, 16), 280 (17, 18), 320 (19, 20), 360 (21, 22), 390 (23, 24) К, а также подгоночные функции (25) в модели Дебая (1). (d) — Температурная зависимость времени релаксации τ .

меняется при нагревании, имеет небольшой минимум при 375 К.

Годограф импеданса (рис. 6) описывается в модели эквивалентных схем с параллельным соединением емкости и резистора, то есть релаксация носителей заряда связана с эффективным образованием емкостного заряда за время $\tau = RC$.

Влияние магнитного поля на динамические характеристики носителей тока оценивалось по изменению компонент импеданса в магнитном поле при фиксированных температурах

$$\Delta R = (\text{Re}(Z(H, \omega)) - \text{Re}(Z(H=0, \omega))) / \text{Re}(Z(H=0, \omega));$$

$$\Delta Z = (Z(H, \omega) - Z(H=0, \omega)) / Z(H=0, \omega). \quad (2)$$

На рис. 7 представлены зависимости магнитосопротивления на переменном токе и магнитоимпеданса от частоты. На частотах меньше частоты релаксации импеданс и его компоненты уменьшаются в магнитном поле на 10% при $T < 100 \text{ K}$ и увеличиваются при $\omega > \omega_c$. С ростом температуры при $T > 110 \text{ K}$ импеданс и $\text{Re}(Z)$ увеличиваются в магнитном поле, максимальное увеличение 50% достигается при 240 К. Дальнейший нагрев приводит к уменьшению магнитного импеданса (рис. 7, c).

4. Модель

Импеданс $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в парамагнитной фазе увеличивается в магнитном поле и достигает максимума в области температуры локального электронно-структурного перехода (рис. 7, c). Рост импеданса вызван уменьшением диагональной компоненты диэлектрической проницаемости в магнитном поле. Проводимость пропорциональна диэлектрической проницаемости $\sigma(\omega) = i\omega\varepsilon$, импеданс $Z^2 = 1/\sigma^2 + 1/(\omega C)^2 \approx 1/\varepsilon^2$. В электрически неоднородной среде продольная компонента диэлектрической проницаемости имеет вид [27]:

$$\text{Re}[\varepsilon_{xx}(\omega)] = \frac{\varepsilon(1 - \beta^2 + (\omega\tau)^2(1 + \beta^2)^2)}{1 + (\omega\tau)^2(1 + \beta^2)^2}, \quad (3)$$

где $\beta = \mu H$, μ — подвижность, $\tau = RC$. Относительное изменение импеданса

$$\frac{(Z(H) - Z(0))}{Z(H)} = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(H))}{\varepsilon(0)} = \frac{\beta^2}{1 + (\omega\tau)^2(1 + \beta^2)^2} \quad (4)$$

и его компонент удовлетворительно описывается этой функцией на частотах $\omega < \omega_c$ (рис. 7). Максимум магнитосопротивления и магнитоимпеданса при 240 К

вызван электронно-структурным переходом, в области которого подвижность носителей заряда в магнитном поле меняется подобно радиусу корреляции:

$$\mu \sim \xi = A/(|1 - T/T_0 + \Delta T|). \quad (5)$$

Эта функция удовлетворительно описывает эксперимент с параметрами $A = 0.045$, $T_0 = 240$ К, $\Delta T = 0.08$.

В антиферромагнитном состоянии в окрестности ионов Sm формируются ферроны с локальной намагниченностью. Накопление заряда в окрестности феррона приводит к спиновой поляризации носителей тока, и переходы электронов между ферронами зависят от направления локализованных моментов, которые можно варьировать магнитным полем. Для оценки магнитосопротивления можно использовать модель спин-поляризованного туннелирования электронов между потенциальными ямами [28]:

$$\Delta R = \frac{(R(H) - R(0))}{R(0)} = \frac{1}{(1 + xP_1P_2 \cos \theta)} - 1, \quad (6)$$

где x — концентрация ям (ферронов), $P_{1,2}$ — степень электронной поляризации, θ — угол между локализованными моментами. Для $x = 0.1$ и степени поляризации $P_{1,2} = 1$ получаем $\Delta R = -0.1$ и модель качественно описывает эксперимент. На частоте $\omega > \omega_c$, превышающей частоту релаксации, исчезает деполяризующий заряд дырок, и сопротивление растет за счет эффекта Холла.

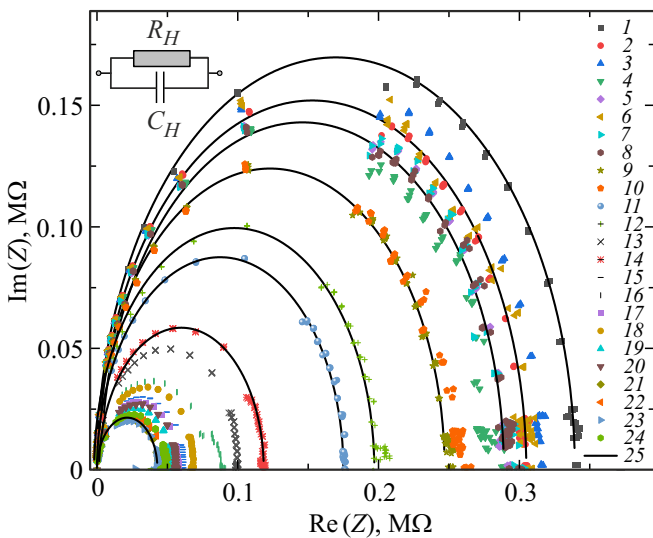


Рис. 6. Годографы импеданса для образца $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в нулевом магнитном поле (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23) и в магнитном поле $H = 12$ кОе (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24) при температурах $T = 80$ (1, 2), 90 (3, 4), 100 (5, 6), 110 (7, 8), 120 (9, 10), 160 (11, 12), 200 (13, 14), 240 (15, 16), 280 (17, 18), 320 (19, 20), 360 (21, 22), 390 (23, 24) К. Подгоночные функции в модели эквивалентных схем (25). На вставке: эквивалентная схема с использованием R_H , C_H — сопротивления и емкости.

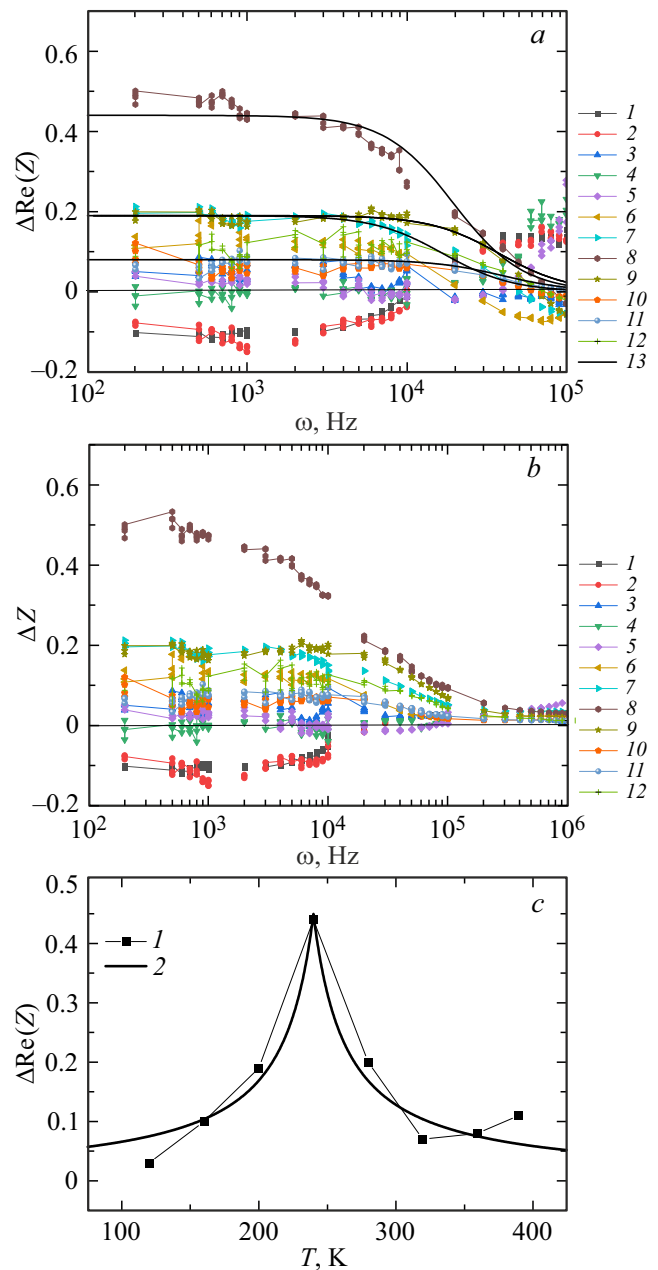


Рис. 7. Магнитосопротивление на переменном токе (a) и магнитоимпеданс ΔZ (b) в зависимости от частоты для образца $\text{Sm}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{S}$ в магнитном поле $H = 12$ кОе при температурах $T = 80$ (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4), 120 (5), 160 (6), 200 (7), 240 (8), 280 (9), 320 (10), 360 (11), 390 (12) К. Сплошная линия на части a — подгоночная функция согласно формуле (4). (c) Магнитосопротивление на частоте $\omega = 1$ кГц в зависимости от температуры (1) и подгоночная функция по формуле (5) (2).

5. Заключение

В сульфиде марганца, замещенного ионом самария с переменной валентностью, обнаружена корреляция температур смягчения моды колебаний октаэдра со скачками проводимости. Из спектра импеданса найдено время

релаксации носителей заряда, наблюдается его резкое уменьшение при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное. Установлена критическая частота перехода от полупроводникового типа проводимости к металлическому и от объемной к локальной проводимости в $\text{Sm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. Из транспортных характеристик и ИК-спектров найден электронно-структурный переход ниже комнатной температуры. Обнаружено уменьшение сопротивления на переменном токе и импеданса в магнитном поле в антиферромагнитном состоянии на частотах меньше частоты релаксации, что объясняется в модели спин-поляризованного туннелирования электронов. Магнитоимпеданс и магнитосопротивление на переменном токе максимальны в окрестности электронно-структурного перехода, что обусловлено максимумом подвижности носителей тока в магнитном поле.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом, Правительством Красноярского края и проектом Красноярского научного фонда № 23-22-10016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Yang, F. Wang, Y. Ren, Y. Zuo, Y. Peng, S. Zhou, D. Xue. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 23, 2918 (2013).
- [2] B. Cheng, H.W. Qin, J.F. Hu. *J. Phys. D* **50**, 445001 (2017).
- [3] S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, A.M. Kharkov, H. Abdelbaki. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **34**, 284 (2023).
- [4] H. Boppart, P. Wachter. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **22**, 341 (1984).
- [5] P. Wachter. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **8**, 120 (2018).
- [6] W. Reim, P. Wachter. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 871 (1985).
- [7] E. Kaldis, B. Fritzler. *Prog. Solid. State. Chem.* **14**, 95 (1982).
- [8] S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, G.M. Abramova, O.B. Romanova, A.M. Vоротынов, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev, A.D. Balaev. *Phys. Rev. B* **71**, 125204 (2005).
- [9] D. Schaller, P.G. LaBarre, T. Besara, A. Henderson, K. Wei, E. Bucher, T. Siegrist, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 104602 (2019).
- [10] A. Sousanis, P.F. Smet, D. Poelman. *Materials* **10**, 953 (2017).
- [11] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, M.V. Gorev, D.A. Velikanov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 025802 (2013).
- [12] S. Lee, J.-H. Kim, Y.-W. Kwon. *Condens. Matter. Supercond.* arXiv:2307.12008 (2023).
- [13] K.A. Кикоин, А.С. Мищенко. *ЖЭТФ* **104**, 5, 3810 (1993).
- [14] P. Shvets, O. Dikaya, K. Maksimova, A. Goikhman. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 8, 1226 (2019).
- [15] V.J. Singh, C.D. Bruneau, D. Chidambaram. *ECSarXiv* (2019).
- [16] T.T. Zhang, K.W. Li, J. Zeng, Y.L. Wang, X.M. Song, H. Wang. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2845 (2008).
- [17] R.X. Silva, C.W.A. Paschoal, R.M. Almeida, M.C. Castro, A.P. Ayala, J.T. Auletta, M.W. Lufaso. *Vib. Spectrosc.* **64**, 172 (2013).
- [18] J. Hao, Y. Zhang, X. Wei. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6876 (2011).
- [19] N.V. Minh, I.S. Yang. *Vib. Spectrosc.* **42**, 353 (2006).
- [20] M.N. Iliev, A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, M.M. Gospodinov, V. Skumryev, E. Ressouche. *Phys. Rev. B* **81**, 024302 (2010).
- [21] T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso. *Eur. J. Inorg. Chem.* **14**, 2895 (2005).
- [22] V. Krayzman, I. Levin, J.C. Woicik. *Chem. Mater.* **19**, 932 (2007).
- [23] К.С. Александров, С.В. Мисюль, М.С. Молокеев, В.Н. Воронов. *ФТТ* **51**, 12, 2359 (2009).
- [24] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, Г.М. Абрамова, О.Б. Романова, Н.И. Киселев, А.Ф. Бовина. *ФТТ* **46**, 11, 2000 (2004).
- [25] A.R. Long. *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).
- [26] А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, Т.А. Смирнова, С.Г. Лушников. *ФТТ* **63**, 9, 1382 (2021).
- [27] M.M. Parish, P.B. Littlewood. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166602 (2008).
- [28] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, K.I. Yanushkevich. *Phys. Status Solidi B* **252**, 8, 1792 (2015).

Редактор Е.Ю. Флегонтова