

Существование спонтанных поляризации и намагниченности в замещенных гексаферритах М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) при комнатной температуре

С. В. Труханов⁺¹⁾, А. В. Труханов^{+*}, В. Г. Костишин^{*}, Л. В. Панина^{*}, И. С. Казакевич⁺, В. А. Турченко^{×°},
В. В. Кочервинский[∇]

⁺ Научно-практический центр НАН Белорусии по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

^{*} Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

[×] Лаборатория нейтронной физики им. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

[°] Донецкий физико-технический институт им. Галкина НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

[∇] Научно-исследовательский физико-химический институт им. Карпова, 105064 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 2015 г.

После переработки 27 ноября 2015 г.

Методом порошковой дифракции нейтронов выполнены прецизионные исследования кристаллической и магнитной структур замещенных гексаферритов бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) в интервале температур 300–760 К. Исследованы электрическая поляризация и намагниченность, а также магнитоэлектрический эффект рассматриваемых составов в электрическом (до 110 кВ/м) и магнитном (до 14 Тл) полях при комнатной температуре. Установлено сохранение коллинеарной ферримагнитной структуры с замещением. Обнаружено наличие спонтанных поляризации и намагниченности, а также сильной взаимосвязи диэлектрической и магнитной подсистем при комнатной температуре. Прецизионные структурные исследования позволили установить причину и механизм возникновения спонтанной поляризации в замещенных гексаферритах бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) с коллинеарной ферримагнитной структурой.

DOI: 10.7868/S0370274X16020053

До недавнего времени феррит бария с гексагональной структурой магнетоплюмбита (М-тип) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ широко использовался только в качестве постоянных магнитов [1] и в магнитных носителях информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием [2]. Однако в последнее время гексаферрит бария М-типа получает свое новое, третье по счету рождение как мультиферроик – материал, проявляющий существенную взаимосвязь магнитных и диэлектрических свойств [3, 4]. Такие материалы найдут свое интенсивное применение в новом направлении микроэлектроники – спинтронике [5].

Для практических задач спинтроники, в частности для создания электрически управляемых магнитов, требуются мультиферроики с большими значениями намагниченности и коэрцитивной силы в области комнатных температур. Характерно, что известные на сегодняшний день высокотемператур-

ные мультиферроики обладают слабыми магнитными свойствами. Так, один из интенсивно исследуемых на текущий момент мультиферроиков, перовскитный феррит висмута BiFeO_3 , обладает серьезным недостатком. Он характеризуется несоразмерной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, из-за чего линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует, а проявляется только менее интенсивный квадратичный [5]. Претендентами на роль комнатно-температурных мультиферроиков могут быть соединения, созданные на базе гексагональных ферритов.

Гексаферриты обладают довольно сложной кристаллической структурой, которая представляется в виде некоторой последовательности шпинельных и гексагональных блоков, чередующихся вдоль оси c и содержащих довольно большое число катионов железа [6]. Среди большого количества типов гексаферритов с различными кристаллическими структурами простейшим является М-тип. Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов М-типа,

¹⁾e-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

предложенная Гортером [7], предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в пяти неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое (Fe1-2a , $\text{Fe4-4f}_{\text{VI}}$ и Fe5-12k), пентаэдрическое (бипирамидальное) (Fe2-2b) и тетраэдрическое ($\text{Fe3-4f}_{\text{IV}}$) кислородное окружение. Ниже температуры Кюри (740 К [1]) 12 катионов Fe^{3+} , образующих 5 магнитных подрешеток, упорядочиваются антипараллельно ($1 \cdot \text{Fe1}\uparrow$, $2 \cdot \text{Fe2}\downarrow$, $1 \cdot \text{Fe3}\uparrow$, $2 \cdot \text{Fe4}\downarrow$, $6 \cdot \text{Fe5}\uparrow$) и при 0 К дают суммарный магнитный момент, равный $20 \mu_{\text{B}}$ на одну формульную единицу [8].

Впервые спонтанная поляризация в исходном поликристаллическом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при комнатной температуре была зафиксирована недавно в работе [4], а более интенсивные мультиферроидные свойства – чуть позже в образцах, полученных по модифицированной керамической технологии, в работах [9, 10]. Еще раньше магнитоэлектрический эффект, хотя и более слабый, при комнатной температуре был обнаружен в Sc-замещенных монокристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$ ($x = 1.6, 1.7, \delta = 0.05$ [3] и $x = 1.3-1.7, \delta = 0$ [11]). Несмотря на то что замещенные и исходные образцы имеют почти идентичные химический состав и кристаллическую структуру, наличие спонтанной поляризации было интерпретировано для них по-разному.

Обе группы гексаферритов относятся к мультиферроикам II типа, т.е. зарядовое упорядочение ионов O^{2-} и Fe^{3+} является следствием существования магнитного упорядочения [12]. И если для замещенных гексаферритов поляризация объясняется спонтанным переходом при понижении температуры из коллинеарной ферромагнитной одноосной фазы в конусную структуру [3, 11], то для исходных образцов такое объяснение невозможно. Объяснение для последних найдено в искажении кислородного октаэдра [4, 9, 10]. Однако подробной структурной информации для них не приведено.

Замещение ионов железа диамагнитными ионами может приводить к увеличению спонтанной намагниченности в зависимости от предпочтения занимаемых ими кристаллографических позиций и к увеличению спонтанной поляризации в случае образования сильной несимметричной ковалентной связи пустыми d -оболочками с окружающими анионами кислорода. Такое замещение также может приводить к конкуренции обменных взаимодействий и возникновению конусных магнитных структур. Кроме того замещение малыми количествами диамагнитных катионов способно значительно повысить удельное электросопротивление гексаферрита [3, 11]. Существен-

ная роль величины удельного электросопротивления при регистрации магнитоэлектрического эффекта в магнитных материалах отмечается во многих работах [13].

Целью настоящей работы являлись поиск новых интенсивных комнатно-температурных мультиферроиков и уточнение механизма спонтанной поляризации в гексаферритах бария М-типа, замещенных диамагнитными катионами алюминия, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$). Рассмотрение проводится на примере образца с $x = 0.9$. Недавно нами уже были исследованы структура и магнитные свойства замещенных катионами алюминия гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) при комнатной температуре [14–16].

Методика получения образцов описана в [16]. Предварительный структурный и качественный фазовый анализ полученных образцов был проведен при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в Cu K_α -излучении с шагом сканирования 0.05° .

Прецизионное исследование кристаллической и магнитной структур было выполнено методом порошковой дифракции нейтронов в широком диапазоне температур (от 300 до 760 К) на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [17]. Последний представляет собой времяпролетный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2М в Дубне с относительно большой (~ 21.131 м) пролетной базой от замедлителя до детектора. Он обладает исключительно высокой разрешающей способностью ($\Delta d/d \approx 0.001$), которая к тому же практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Нейтронограммы высокого разрешения измерялись детекторами, расположенными при средних углах рассеяния $\pm 152^\circ$, в интервале межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å.

Расчет экспериментальных времяпролетных нейтронограмм выполнялся методом полнопрофильного анализа Ритвельда [18] с помощью программных пакетов MR1A и FullProf [19] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Разрешение ФДВР определяли в ходе отдельного эксперимента по эталону Al_2O_3 . Параметры микроструктуры находились по уширению отдельных дифракционных пиков.

Высоковольтную электрическую поляризацию измеряли при температуре 300 К с помощью установки, детали которой описаны в работе [20]. Использовалась конфигурация электрического поля в виде биполярных импульсов (пилообразного биполярного напряжения), подаваемых на измеряемый

конденсатор. Для проведения измерения электрической поляризации использовались электроды на основе серебряной пасты. Электрический отклик регистрировался с помощью высокоомного операционного усилителя, данные с которого через АЦП передавались на персональный компьютер. Перед измерением образцы подвергались закорачиванию.

Исследования удельной намагниченности были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) при температуре 300 К в полях до 14 Тл [21]. Магнитные измерения проводились на поликристаллических образцах со средними размерами $2 \times 3 \times 5$ мм³. Спонтанную намагниченность определяли по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Для проведения измерения удельной намагниченности в постоянном электрическом поле использовались электроды на основе серебряной пасты. В качестве источника тока служил Source Meter Keithley 2400. Направление электрического поля было перпендикулярно магнитному, $E \perp B$.

Синтезированные образцы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$, замещенные катионами алюминия, представляли собой керамику с плотностью выше 98 % и средним размером кристаллита 1 мкм. Для описания кристаллической структуры была использована пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ (# 194). Высокая разрешающая способность ФДВР позволила выполнить прецизионное уточнение атомной структуры и определить параметры кристаллической решетки. Примеры нейтронограмм, измеренных при комнатной и высокой температурах и обработанных по методу Ритвельда, приведены на рис. 1. Большое число хорошо разделенных пиков обеспечило хорошую сходимость процесса минимизации. В расчете учитывались тепловые колебания атомов (в изотропном приближении) и магнитная структура гексаферрита (в коллинеарном приближении).

Параметры элементарной ячейки с ростом температуры увеличивались почти линейно: a – от 5.881 Å (300 К) до 5.904 Å (760 К) и c – от 23.17 Å (300 К) до 23.31 Å (760 К). Такое поведение объясняется увеличением энергии теплового движения катионов. В исследованном температурном интервале каких-либо структурных превращений не обнаружено. Коэффициенты теплового расширения зависят от направления и составляют $\alpha_a = 8.7987 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = 1.3646 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в интервале 300–760 К.

Согласно результатам наших структурных исследований наиболее высока вероятность расположения

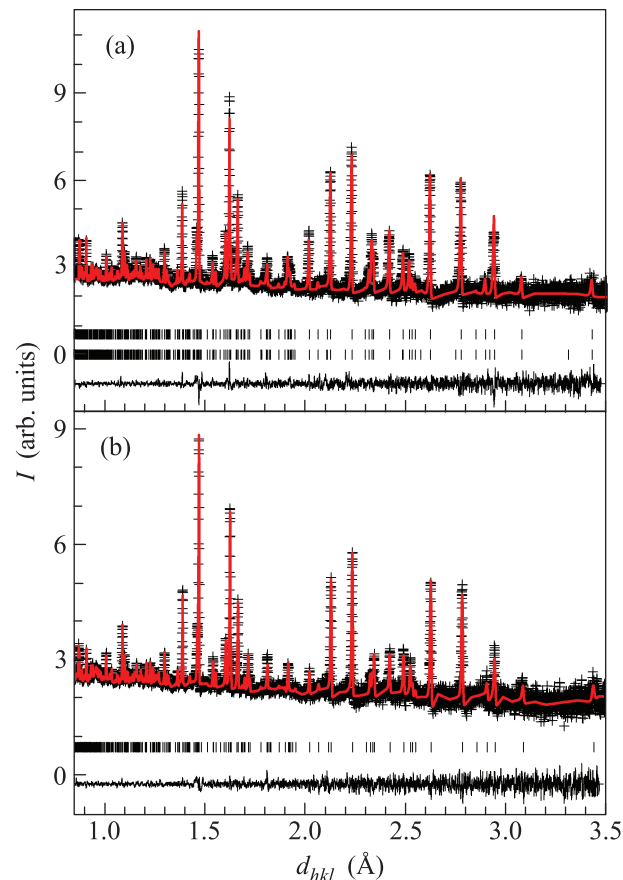


Рис. 1. (Цветной онлайн) Общий вид нейтронограмм гексаферрита $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$, измеренных на ФДВР при комнатной (300 К; а) и высокой (760 К; б) температурах и обработанных по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, расчетная кривая (верхняя линия) и разностная функция, нормированная на статистическую ошибку (нижняя линия). Вертикальными штрихами обозначены рассчитанные положения дифракционных пиков для кристаллической и магнитной структур бариевого гексаферрита. На нейтронограмме, измеренной при 760 К, магнитной фазы нет

замещающих катионов алюминия в октаэдрических кристаллографических позициях Fe5-12k. Такой результат хорошо согласуется с выводами теоретической работы [22], в которой на основе расчета энергий образования дефектов показано предпочтительное заполнение катионами Al^{3+} октаэдрических кристаллографических позиций Fe1-2a и Fe5-12k в гексаферрите бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$).

На комнатно-температурных нейтронограммах наблюдалось только увеличение интенсивности существующих ядерных рефлексов и при отсутствии дополнительных рефлексов. Такая картина указывает на наличие при комнатной температуре

коллинеарной магнитной структуры. Низкие значения величины $\chi^2 = 1.61-1.92$ и других параметров соответствия $R_{wp} = 10.92-13.56$, $R_{exp} = 4.56-8.63$, $R_{Mag} = 17.31-19.52$ указывают на хорошее согласие расчетной модели и эксперимента. Следует особо отметить, что использование модели с неколлинеарной магнитной структурой не привело к уменьшению параметров соответствия по сравнению с коллинеарной моделью. На этом основании можно утверждать, что синтезированный образец гексаферрита бария $BaFe_{11.1}Al_{0.9}O_{19}$, замещенный катионами алюминия, обладает коллинеарной магнитной структурой.

Для рассматриваемых гексаферритов при переходе через T_c магнитные пики накладываются на структурные. Несмотря на ферримагнитную структуру, в данном случае волновой вектор $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$, что и указывает на совпадение кристаллической и магнитной структур. Поэтому магнитная составляющая влияет только на интенсивность пиков. При этом магнитные пики сильнее проявляются при больших d_{hkl} , а при уменьшении значений d_{hkl} их вклад существенно уменьшается. Если бы наблюдалось отклонение от коллинеарной одноосной ферримагнитной структуры, то при переходе в магнитоупорядоченное состояние на нейтронограммах появлялись бы дополнительные пики, не связанные со структурными. Однако никаких дополнительных пиков не наблюдается.

Для всех неэквивалентных кристаллографических позиций был определен магнитный момент. При 300 К он равен для Fe1 (2a) $3.244 \mu_B$, для Fe2 (2b) $3.144 \mu_B$, для Fe3 (4fIV) $3.389 \mu_B$, для Fe4 (4fVI) $3.530 \mu_B$, для Fe5 (12k) $3.036 \mu_B$. Отсюда следует, что диамагнитное замещение осуществляется в октаэдрическую позицию Fe5 (12k). Суммарный магнитный момент всех пяти неэквивалентных позиций железа с учетом их ферримагнитного упорядочения при 300 К составляет $10.766 \mu_B$.

Интересные особенности можно обнаружить при тщательном анализе изменения ближайших длин связи Fe_i-O_j ($0 \leq i, j \leq 5$), представленных на рис. 2. Для большинства неэквивалентных кристаллографических позиций длины связи между катионами железа и анионами кислорода возрастают с увеличением температуры, что ожидаемо в связи с увеличением энергии теплового движения ионов. Однако для тетраэдрической (4fIV), пентаэдрической (2b) и октаэдрической (12k) позиций наблюдается уменьшение некоторых длин связи. При этом, если для тетраэдрической позиции 4fIV обе длины связи, Fe3-O2 и Fe3-O4, уменьшаются с ростом температуры (позиция уплотняется), то для пентаэдрической (2b) и ок-

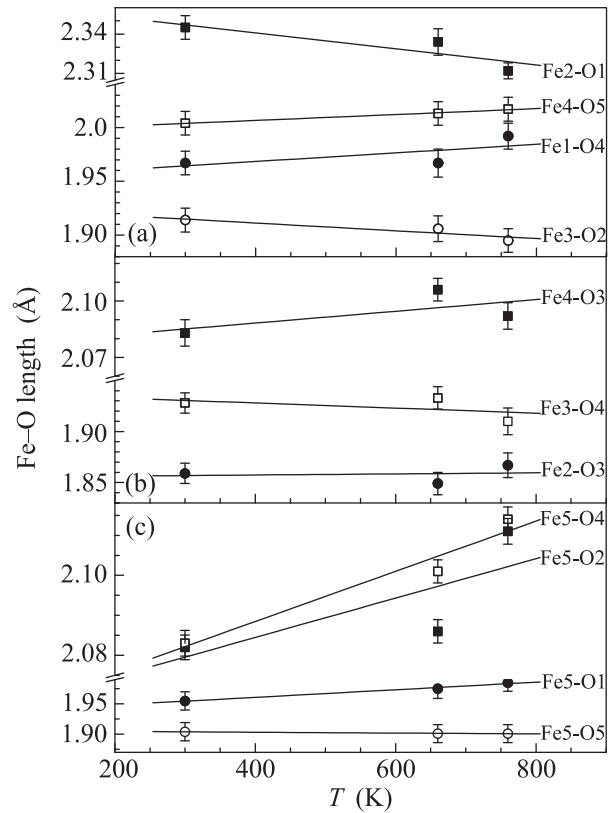


Рис. 2. Температурные зависимости ближайших длин связи Fe_i-O_j ($0 \leq i, j \leq 5$) для гексаферрита $BaFe_{11.1}Al_{0.9}O_{19}$

таэдрической (12k) наблюдается разнонаправленный характер изменения длин связи. Последнее указывает на нецентросимметричное искажение полиэдров. Так, для октаэдрической позиции 12k с ростом температуры наблюдается увеличение длин связей Fe5-O1, Fe5-O2 и Fe5-O4, в то время как длина связи Fe5-O5 уменьшается.

Таким образом, результаты нейтронографических исследований указывают на наличие в структуре замещенного гексаферрита М-типа $BaFe_{11.1}Al_{0.9}O_{19}$ нецентросимметричного искаженного октаэдра вокруг позиции Fe5-12k. Данный факт может быть следствием как существования коллинеарной ферримагнитной структуры, так и образования сильной несимметричной ковалентной связи пустыми d -оболочками катиона Al^{3+} с окружающими анионами кислорода.

На рис. 3 представлены петли электрического гистерезиса поляризации при комнатной температуре. Максимальное значение электрического поля, которого удалось достичь без возникновения электрического пробоя, составило 110 кВ/м. В этом поле спонтанная поляризация равнялась 5.8 мКл/м^2 . Указан-

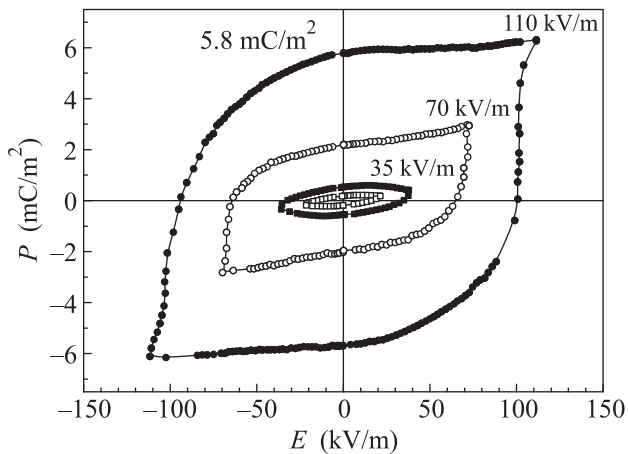


Рис. 3. Полевая зависимость поляризации, измеренная для различных максимальных значений электрического поля при комнатной температуре (300 К) для гексаферрита $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$

ное значение спонтанной поляризации приблизительно на 2 порядка меньше значения, полученного в работах [4, 9, 10], и на 3 порядка больше, чем в работах [3, 11]. Причиной такого результата являлись существенные токи утечки, имеющие место из-за низкого удельного электросопротивления образцов. В работах [9, 10] достигались максимальные электрические поля, приблизительно в три раза большие. Так как при регистрации поляризации в магнитных материалах существенную роль играет величина удельного электросопротивления, в будущем модификацией технологии получения образцов возможно добиться ее значительного увеличения [9].

Для получения мелкозернистой структуры и высокоомной прослойки между зернами необходимо после операции сухого помола добавлять в шихту получаемой гексаферритовой керамики окись бора в количестве 0.5 об.%. Имеющий температуру плавления 450°C B_2O_3 в процессе нагрева шихты преобразуется в жидкость и, «обволакивая» частицы образующихся зерен, ограничивает их рост, делая структуру мелкозернистой. Являясь хорошим диэлектриком, оксид бора в виде прослоек существенно уменьшает электрическую проводимость между зернами и, таким образом, позволяет получать в гексаферритовой керамике высокое удельное сопротивление.

Следует согласиться с авторами работы [9], утверждающими, что существованию спонтанной поляризации содействуют фиксация 180° -градусных доменных стенок на границах зерен гексаферрита, образованных диэлектрической прослойкой B_2O_3 , и возникновение электрической поляризации в направлении, перпендикулярном поверхности ис-

кривленной стенки. Тем не менее принципиальным результатом настоящего исследования является обнаружение ненулевой спонтанной поляризации.

С увеличением концентрации замещения катионами алюминия спонтанная поляризация немного (до 10%) возрастает. Это связано с возрастанием концентрации пустых d -оболочек и образованием сильных несимметричных ковалентных связей в кристаллографической позиции 12к. Кроме того, так как катион Al^{3+} имеет меньший ионный радиус, чем катион Fe^{3+} , увеличение концентрации замещения вызывает локальные искажения и микронапряжения кристаллической решетки. Это также способствует увеличению спонтанной поляризации. Говорить что-либо о величинах диэлектрической постоянной и тангенсе угла потерь, а также о их концентрационной, температурной и частотной зависимости пока рано. Вместе с тем, как следует из работы [23], с возрастанием концентрации замещения алюминием x с 0.5 до 3.5 при комнатной температуре диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь убывают для одной и той же частоты переменного тока.

На рис. 4 представлена полевая зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре. Спонтанная намагниченность составила

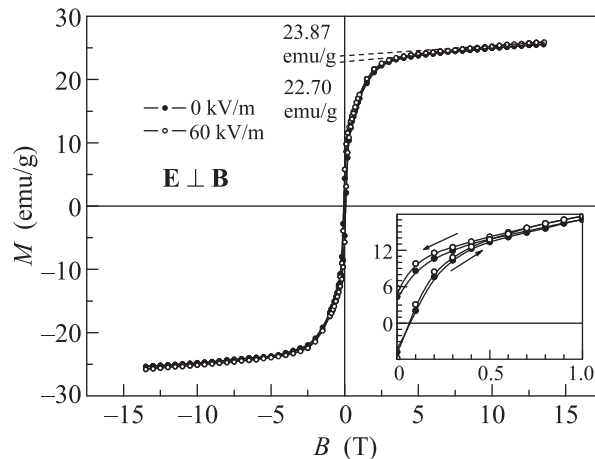


Рис. 4. Полевая зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре (300 К) во внешнем электрическом поле 60 кВ/м и без поля для гексаферрита $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$. Вставка демонстрирует изменение удельной намагниченности в увеличенном масштабе

22.70 эме/г, что соответствует удельному магнитному моменту $4.4 \mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$ При наложении внешнего электрического поля 60 кВ/м спонтанная намагниченность возрастает примерно на 5% (до 23.87 эме/г). Эта величина магнитоэлектрического

эффекта практически совпадает с величиной, полученной в работах [9, 10]. Данный эффект может быть объяснен увеличением степени поляризации локальных спинов Fe^{3+} при добавлении в систему энергии электрического поля.

Несомненно, величина спонтанной поляризации, зависящая от величины электросопротивления образцов, влияет на величину и точность измерения магнитоэлектрического эффекта. Величина поля пробоя ограничивает величину спонтанной поляризации, а также величину магнитоэлектрического эффекта в ненасыщенном состоянии. При достижении поляризации насыщения величина магнитоэлектрического эффекта не должна возрастать. Так как величина магнитоэлектрического эффекта, полученная в настоящей работе, практически совпадает с величиной, полученной в работах [9, 10], взаимосвязь спонтанной поляризации и магнитоэлектрического эффекта, скорее всего, является нелинейной.

Механизм возникновения спонтанной поляризации в замещенном гексаферрите $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$ проиллюстрирован на рис. 5. В данном случае объ-

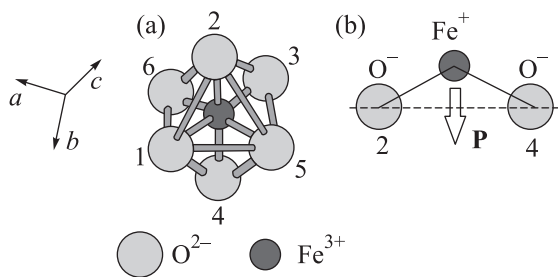


Рис. 5. Иллюстрация механизма возникновения поляризации в замещенных гексаферритах бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) с коллинеарной ферримагнитной структурой вследствие искажения кислородного октаэдра в кристаллографической позиции $\text{Fe}5$ -12k. (a) – Нормальный кислородный октаэдр с малым катионом Fe^{3+} в центральной позиции. (b) – Нецентросимметричное искажение длин связи Fe–O как следствие смещения катиона Fe^{3+} к одному из анионов O^{2-}

яснить возникновение поляризации формированием неколлинеарной магнитной структуры невозможно. Объяснение следует искать в зарядовом упорядочении. Идеальный центросимметричный кислородный октаэдр с малым катионом железа в центре характеризуется нулевым вектором поляризации. Нецентросимметричное искажение этого октаэдра, возникающее при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента и, как следствие, к спонтанной поляризации.

Таким образом, в настоящей работе впервые получен новый класс комнатно-температурных мультиферроиков на основе замещенных гексаферритов бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) с коллинеарной ферримагнитной структурой. Прецизионные структурные исследования позволили установить причину и механизм возникновения в исследованных образцах спонтанной поляризации при комнатной температуре. Поляризация является следствием нецентросимметричного искажения кислородного октаэдра вокруг катиона железа в кристаллографической позиции 12k. Искажение возникает при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, что приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента. Установлена также сильная взаимосвязь магнитной и диэлектрической подсистем в замещенных гексаферритах бария М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ МИСиС среди ведущих мировых научно-образовательных центров (проект # К4-2015-040), а также грантов БРФФИ # Ф15Д-003 и ОИЯИ # 04-4-1121-2015/2017.

1. E. Richter, T. J. E. Miller, T. W. Neumann, and T. L. Hudson, *IEEE Transactions on Industry Applications* **21**, 644 (1985).
2. Q. A. Pankhurst and R. S. Pollard, *J. Phys.: Cond. Mat.* **5**, 5457 (1993).
3. Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257201 (2010).
4. G. Tan and X. Chen, *J. Mag. Mag. Mat.* **327**, 87 (2013).
5. А. К. Звездин, А. П. Пятаков, *УФН* **174**, 465 (2004).
6. R. C. Pullar, *Prog. Mat. Sci.* **57**, 1191 (2012).
7. E. W. Gorter, *Proc. IEEE Suppl. B* **104**, 225 (1957).
8. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Hume Press Ltd., Cleaver (1959), p. 142.
9. В. Г. Костишин, Л. В. Панина, Л. В. Кожитов, А. В. Тимофеев, А. К. Зюзин, А. Н. Ковалев, *ЖТФ* **85**, 85 (2015).
10. V. G. Kostishyn, L. V. Panina, A. V. Timofeev, L. V. Kozhitov, A. N. Kovalev, and A. K. Zyuzin, *J. Mag. Mag. Mat.* (2016) (in press).
11. А. М. Балбашов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, Л. Д. Исхакова, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, М. Е. Ворончихина, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 542 (2015).
12. D. I. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).

13. S. Katlakunta, P. Raju, S.S. Meena, S. Srinath, R. Sandhya, P. Kuruva, and S.R. Murthy, *Physica B* **448**, 323 (2014).
14. В. А. Турченко, А. В. Труханов, И. А. Бобриков, С. В. Труханов, А. М. Балагуров, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 21 (2015).
15. В. А. Турченко, А. В. Труханов, И. А. Бобриков, С. В. Труханов, А. М. Балагуров, *Кристаллография* **60**, 693 (2015).
16. A. V. Trukhanov, V. O. Turchenko, I. A. Bobrikov, S. V. Trukhanov, I. S. Kazakevich, and A. M. Balagurov, *J. Mag. Mag. Mat.* **393**, 253 (2015).
17. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов, И. А. Бобриков, В. Г. Симкин, А. М. Балагуров, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 310 (2006).
18. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
19. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
20. В. В. Кочервинский, Е. В. Чубунова, Ю. Ю. Лебединский, Н. А. Шмакова, *Высокомолек. соед. А* **53**, 1729 (2011).
21. С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев, А. М. Балагуров, H. Szymczak, *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).
22. A. Moitra, S. Kim, S.-G. Kim, S. C. Erwin, Y.-K. Hong, and J. Park, *Comp. Cond. Mat.* **1**, 45 (2014).
23. S. M. El-Sayed, T. M. Meaz, M. A. Amer, and H. A. El Shersaby, *Physica B* **426**, 137 (2013).