

05,11

## Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$

© Н.В. Баранов<sup>1,2</sup>, В.Г. Плещев<sup>1</sup>, Е.М. Шерокалова<sup>1</sup>, Н.В. Селезнева<sup>1</sup>, А.С. Волегов<sup>1</sup><sup>1</sup> Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2010 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств слоистых соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), интеркалированных атомами железа. Показано, что замещение серы селеном сопровождается ростом объема элементарной ячейки и переходом от ферромагнитного поведения к антиферромагнитному, а также немонотонным изменением парамагнитной температуры Кюри. Интеркалированные атомы железа обладают меньшими значениями эффективного момента ( $3.4\text{--}4.0 \mu_B$ ) по сравнению с ожидаемым  $4.89 \mu_B$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  при  $g = 2$ . Полученные результаты обсуждаются в предположении о наличии гибридизации  $3d$ -электронных состояний интеркалированных атомов Fe с электронными состояниями соединений-матриц  $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  и конкуренции обменных взаимодействий разного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.

### 1. Введение

Проведенные ранее исследования слоистых дихалькогенидов переходных металлов групп VI и V, интеркалированных атомами  $3d(M)$ -элементов, обладающих незаполненной  $3d$ -электронной оболочкой, показали, что соединения типа  $M_xTX_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ;  $T = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$ ) при небольших концентрациях внедренных атомов ( $x < 0.25$ ) обладают свойствами, характерными для спиновых или кластерных стекол, а при увеличении концентрации интеркаланта в них может устанавливаться дальний ферромагнитный ( $\Phi$ ) или антиферромагнитный ( $A\Phi$ ) порядок [1–4]. Дальний магнитный порядок с достаточно высокими критическими температурами (выше 100 K) был обнаружен, в частности, в соединениях  $M_xTX_2$ , интеркалированных атомами хрома [5,6] и железа [3,7–9]. Так, недавние нейтронографические исследования [9] показали, что в соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при охлаждении ниже температуры Нееля 135 K возникает наклонная  $A\Phi$ -структура, в которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно внутри слоя и расположены под углом около  $74.4^\circ$  к плоскости слоев. Величина магнитного момента Fe составляет  $2.98 \pm 0.05 \mu_B$ . Установлено, что  $A\Phi$ -упорядочение в  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  сопровождается анизотропными спонтанными магнитострикционными деформациями кристаллической решетки [9,10]. Достаточно сложные магнитные структуры были обнаружены в соединениях  $M_xTX_2$ , интеркалированных хромом: модулированная в  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$  [5] и геликоидальная в  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$  [6].

Тип упорядочения магнитных моментов  $M$ -атомов в высокоинтеркалированных соединениях  $M_xTX_2$  может зависеть от ряда факторов, в частности от типа

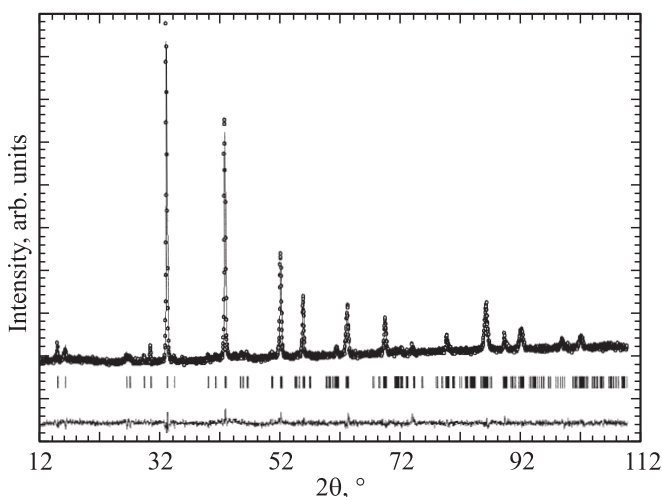
соединения-матрицы, от сорта и концентрации  $M$ -атомов, а также от характера распределения  $M$ -атомов и вакансий в слое между  $X-T-X$ -блоками. В качестве основных взаимодействий, приводящих к магнитному упорядочению в подсистеме интеркалированных атомов в  $M_xTX_2$ , рассматривают косвенное  $s-d$ -обменное взаимодействие через электроны проводимости и сверхобменное взаимодействие [1,2,4,11]. Первое взаимодействие типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ), по-видимому, является доминирующим внутри слоя внедренных атомов  $3d$ -металлов, поскольку проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, существенно (в 20 и более раз) ниже, чем параллельно слоям [1,2]. Предполагается [1,2], что между слоями  $M$ -атомов действует сверхобменное взаимодействие с участием ионов халькогена. Следует также отметить, что атомы переходного  $T$ -металла в трехслойном блоке  $X-T-X$ , по-видимому, также принимают участие в обменном взаимодействии. Как показано для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  [9], наилучшее согласие расчетной и экспериментальной нейтронограмм наблюдается в модели, которая предполагает существование магнитного момента не только на атомах железа, но и титана (до  $0.5 \mu_B$ ). В то время как антиферромагнитное состояние соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  достаточно надежно установлено, имеющиеся данные о магнитном состоянии соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  носят противоречивый характер. Предполагается, что сначала при охлаждении ниже  $T_N = 132\text{--}140$  K [12–15] происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, а затем при дальнейшем охлаждении возникают либо ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице [13], либо дальний ферромагнитный порядок

ниже критической температуры  $T_C$ , величина которой по данным разных работ варьируется от 52 до 111 К [12,13].

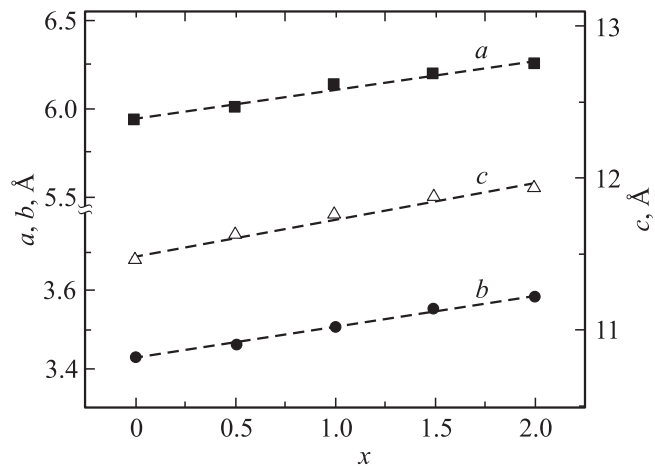
Целью настоящей работы является исследование роли соединения-матрицы  $TX_2$  в формировании магнитного порядка в подсистеме интеркалированных атомов на примере системы  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$ , в которой производится замещение серы селеном.

## 2. Методика эксперимента

Образцы соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах в два этапа. Сначала были получены смешанные соединения-матрицы  $TiS_{2-x}Se_x$ , а на втором этапе осуществлялась их интеркаляция железом. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки ОСЧ и железо чистотой 99.98%. Аттестация образцов осуществлялась методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Breker D8 Advance в  $CuK\alpha$ -излучении. Согласно данным рентгеновского анализа, после серии гомогенизационных отжигов все соединения были однофазными. Структура всех соединений является моноклинной и описывается одной и той же пространственной группой  $I12/m1$  с параметрами  $a = a_0\sqrt{3}$ ,  $b = a_0$ ,  $c = 2c_0$ , где  $a_0$  и  $c_0$  — параметры исходной гексагональной ячейки матрицы  $TiX_2$ . В такой структуре атомы железа образуют одномерные цепочки, расстояние между которыми  $a_0\sqrt{3}$ , а межатомное расстояние внутри каждой цепочки  $a_0$ . В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца среднего состава  $Fe_{0.5}TiS_2$ . На рис. 2 представлены концентрационные зависимости



**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма, полученная на образце  $Fe_{0.5}TiS_2$ . Точки — экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия — расчет. Внизу показана разностная кривая. Вертикальные штрихи указывают положения брэгговских рефлексов.  $a = 6.0869(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.5032(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7329(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.880(7)^\circ$ ,  $R_F = 4.33\%$ ,  $R_B = 7.74\%$ ,  $\chi^2 = 1.54\%$ .



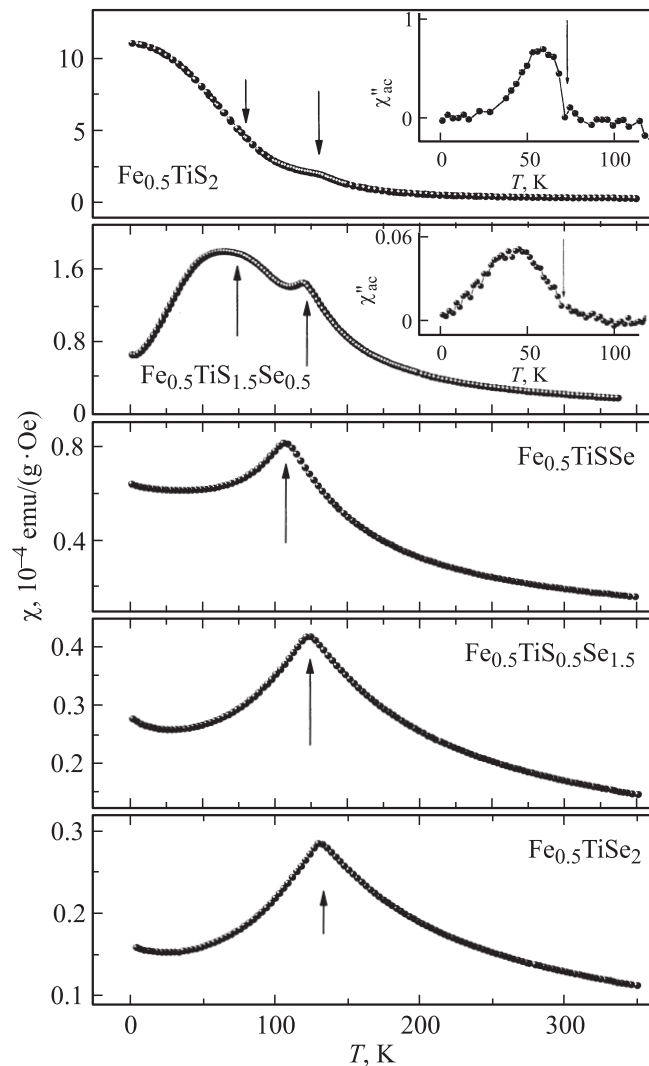
**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$  при комнатной температуре.

сти параметров кристаллической решетки соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$ , которые, как и ожидалось, оказались линейными, что характерно для однородных твердых растворов. Значения параметров решетки, полученные нами для крайних составов:  $a = 5.927 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.428 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.458 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.1^\circ$  для  $Fe_{0.5}TiS_2$  и  $a = 6.2737(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.5947(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9531(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.659(7)^\circ$  для  $Fe_{0.5}TiSe_2$ , оказались с хорошим согласием с литературными данными [10,12]. Монотонный рост параметров решетки и увеличение объема элементарной ячейки с ростом концентрации селена обусловлены большим радиусом иона  $Se^{2-}$  ( $r = 1.840 \text{ \AA}$ ) по сравнению с  $S^{2-}$  ( $r = 1.700 \text{ \AA}$ ) [15].

Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялась с помощью СКВИД-магнитометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К и диапазоне полей до 50 кОе.

## 3. Результаты и их обсуждение

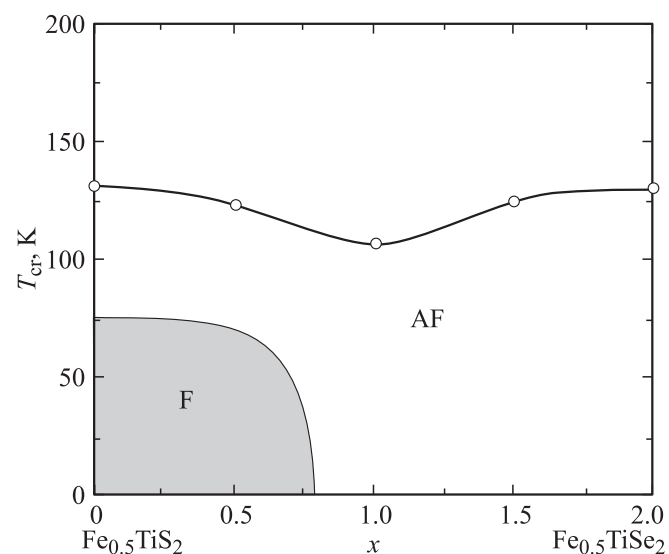
Измерения магнитной восприимчивости соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$  показали, что на кривых температурной зависимости  $\chi(T)$  при температурах ниже 140 К проявляются аномалии, свидетельствующие о магнитных фазовых превращениях (рис. 3). Как видно из рис. 3, максимумы восприимчивости, подобные наблюдаемому для  $Fe_{0.5}TiSe_2$  ( $x = 2$ ) при 135 К, присутствуют также на зависимостях  $\chi(T)$  для соединений  $x = 1.5$  и 1.0. Учитывая, что максимум на зависимости  $\chi(T)$  для  $Fe_{0.5}TiS_2$  связан с переходом из парамагнитного в АФ-состояние, можно предположить, что и в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{0.5}Se_{1.5}$  и  $Fe_{0.5}TiS_2$  максимумы восприимчивости соответствуют температурам Нееля  $T_N$  этих соединений, которые равны 127 и 123 К соответственно. Более сложная ситуация наблюдается для соединений с большой концентрацией серы  $Fe_{0.5}TiS_{1.5}Se_{0.5}$  и  $Fe_{0.5}TiS_2$ . Наряду



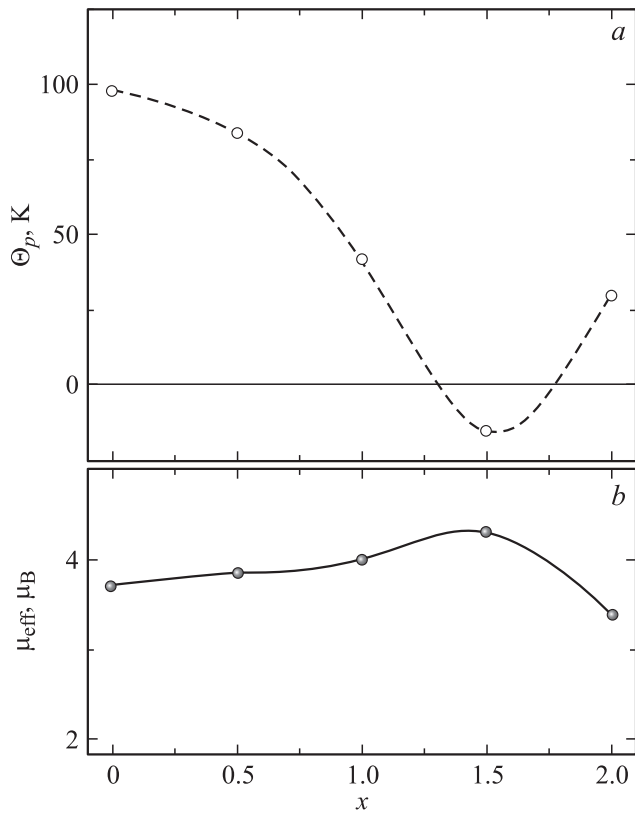
**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ . На вставках показаны температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости. Стрелками указаны критические температуры.

с максимумом, связанным с температурой Нееля, при понижении температуры в этих соединениях наблюдается рост восприимчивости, который может указывать на возникновение ферромагнитного состояния. Для более точного определения значений температур Кюри были дополнительно проведены измерения восприимчивости в переменном поле. На температурных зависимостях мнимой части восприимчивости  $\chi''_{ac}(T)$  соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  обнаружен резкий рост при охлаждении ниже температур 78 и 80 К соответственно (вставка к рис. 3), что может свидетельствовать о возникновении Ф-состояния. Магнитная фазовая диаграмма, построенная по данным измерений восприимчивости, представлена на рис. 4. Как видно, замещение серы селеном в матрице не существенно изменяет величины температуры Нееля, которые варьируются в пределах 107–135 К, однако приводит к качественным изме-

нениям в магнитном упорядочении соединений в основном состоянии: происходит переход от ферромагнитного упорядочения при  $x \leq 0.5$  к антиферромагнитному при концентрациях селена  $x > 0.5$ . Как уже отмечалось выше, за магнитное упорядочение магнитных моментов интеркалированных атомов в соединениях типа  $M_x\text{TX}_2$  ответственны внутрислоевые и межслоевые обменные взаимодействия различного типа. Для получения информации об обменных взаимодействиях в соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  нами был проведен анализ парамагнитной восприимчивости, которую, как и в других соединениях  $M_x\text{TX}_2$ , удалось удовлетворительно описать с помощью выражения  $\chi(T) = \chi_0 + C(T - \Theta_p)^{-1}$ , где  $\chi_0$  — не зависящий от температуры член, обусловленный паулевским парамагнетизмом электронов проводимости и диамагнитным вкладом,  $C$  — постоянная Кюри,  $\Theta_p$  — парамагнитная температура Кюри. На рис. 5, а представлена концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри, характеризующей, как известно (см., например, [16]), среднее от алгебраической суммы обменных взаимодействий в магнетике. Как видно, зависимость  $\Theta_p(x)$  имеет немонотонный вид, максимальные положительные значения  $\Theta_p \sim 80$ – $100$  К наблюдаются для соединений с малыми концентрациями селена, в которых при низких температурах реализуется Ф-состояние. Антиферромагнитные соединения с содержанием селена  $x = 1$  и  $2$  обладают положительными значениями  $\Theta_p < 50$  К, только для  $x = 1.5$  парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение ( $\Theta_p = -15$  К). Отметим, что наши данные для антиферромагнетика  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  согласуются с результатами других авторов [17] для соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x = 0.45$  и  $0.5$ ), для которых получены также положительные значения  $\Theta_p$  около 20 и 5 К соответственно. В случае простого двухподрешеточного антиферромагнетика положитель-



**Рис. 4.** Магнитная фазовая диаграмма соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ .

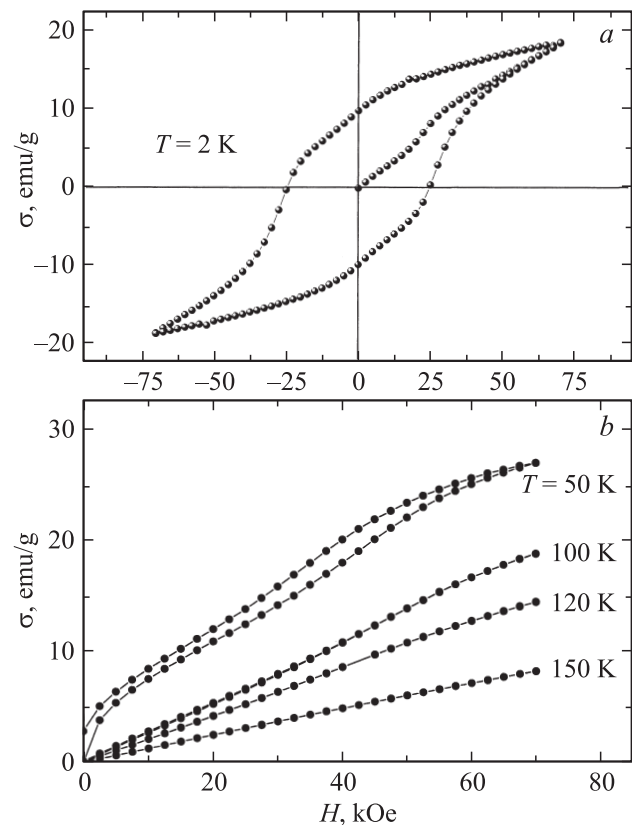


**Рис. 5.** Концентрационные зависимости парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$  (a) и эффективного магнитного момента, рассчитанного на ион  $\text{Fe}^{2+}$  (b), для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ .

ный знак парамагнитной температуры Кюри указывает на то, что ферромагнитный обмен внутри подрешеток превышает антиферромагнитное междоузельное взаимодействие. В соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  ситуация, по-видимому, является более сложной, так как упорядочение магнитных моментов является результатом конкуренции различных по механизму обменных взаимодействий, причем в слое интеркалированных атомов железа косвенное обменное взаимодействие типа РККИ носит осциллирующий характер. Наличие такой конкуренции отражается, в частности, в смене знака  $\Theta_p$  при замещении серы селеном. Поскольку при таком замещении не происходит изменения электронной концентрации, а соединения  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  и  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , согласно имеющимся в литературе данным [18], обладают проводимостью металлического типа, можно предположить, что основной причиной, вызывающей изменение характера магнитного упорядочения от ферромагнитного к антиферромагнитному в системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  при увеличении концентрации селена, является изменение межатомных расстояний в слое интеркалированных атомов Fe. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что изменение расстояний между атомами Fe в цепочке при замене серы селеном могут быть значительными и достигать 4.9%. Из данных по магнитной восприимчивости в парамагнитной области были также рассчитаны

значения эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  интеркалированных атомов железа. Изменение величины  $\mu_{\text{eff}}$  с концентрацией в системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  показано на рис. 5, b. Как видно, эффективный магнитный момент в расчете на атом Fe варьируется в пределах 3.4–4.0  $\mu_B$ , что ниже значения 4.898  $\mu_B$  для иона  $\text{Fe}^{2+}$  при  $g = 2$ . Заниженное значение  $\mu_{\text{Fe}}$ , по-видимому, является следствием участия 3d-электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с 3d-состояниями титана и 4p-состояниями селена. Наличие такой гибридизации подтверждается проведенными для  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  и  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  спектроскопическими исследованиями [19,20].

Изменение характера магнитного упорядочения при замещении в системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  существенным образом отражается на поведении намагниченности под действием магнитного поля. На рис. 6, a представлена полевая зависимость удельной намагниченности  $\sigma$  поликристаллического образца соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  ( $x = 0$ ), измеренная при температуре 2 К, т.е. в ферромагнитном состоянии. Как видно, для этого соединения характерно наличие большого гистерезиса. Коэрцитивная сила составляет около 25 кОе, что согласуется с опубликованными ранее результатами [3]. С ростом температуры до 50 К значение  $H_c$  снижается практически до нуля. Следует отметить, что большой гистерезис при пере-



**Рис. 6.** Полевые зависимости удельной намагниченности для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , измеренные при различных температурах.

магничивании наблюдался также в интеркалированном атомами железа дисульфиде тантала. Так, на образцах соединения  $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$  в области низких температур были получены значения коэрцитивной силы  $\sim 40$  кОе [7], что, по-видимому, связано с высокой магнитокристаллической анизотропией. Согласно оценке, приведенной в работе [21], величина поля анизотропии в этом соединении составляет около 600 кОе. С помощью измерений магнитной восприимчивости и кривых вращающих моментов большая магнитокристаллическая анизотропия выявлена и в монокристаллах  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  [22]. Магнитные моменты железа в этих соединениях ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости слоев [7,21,22]. Существование такой анизотропии обусловлено, по-видимому, спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

При увеличении температуры на образце  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  обнаружено необычное для ферромагнетика поведение намагниченности в полях  $H > 20$  кОе. Как видно из рис. 6, *b*, на зависимости  $\sigma(H)$ , измеренной при  $T = 50$  К, наблюдается перегиб в поле около 40 кОе, а также заметный гистерезис. Перегиб сохраняется и при  $T > T_C$ , что видно на кривой намагничивания, полученной в антиферромагнитной области при  $T = 100$  К. Такое поведение может свидетельствовать о том, что это соединение при  $T < T_C \approx 80$  К не является простым коллинеарным ферромагнетиком с магнитными моментами Fe, перпендикулярными плоскости слоя, как указывалось в ряде работ [3,22], а имеет более сложную, возможно неколлинеарную магнитную структуру. Для ответа на этот вопрос необходимы детальные нейтронографические исследования магнитной структуры этого соединения при различных температурах. Следует отметить, что при нейтронографических исследованиях кристаллической и магнитной структуры соединений  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  с разным содержанием Fe на нейтронограмме для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  было обнаружено существование магнитного рефлекса с малых углов [23]. Это позволило авторам работы [23] сделать предположение о том, что это соединение не является простым коллинеарным ферромагнетиком, а обладает более сложной магнитной структурой, несоизмеримой с кристаллической решеткой.

Изменение магнитного состояния соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  при замещении серы селеном наглядно проявляется в изменении вида полевых зависимостей удельной намагниченности при  $T = 2$  К, представленных на рис. 7. Увеличение концентрации селена привело к значительному снижению величины гистерезиса и намагниченности. Небольшая спонтанная намагниченность наблюдается только в соединении с концентрацией селена  $x = 0.5$ , при большей концентрации зависимости  $\sigma(H)$  приближаются к линейным, гистерезис исчезает, снижается магнитная восприимчивость, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении антиферромагнитного обменного взаимодействия. Как было показано при измерениях в сильных импульсных магнитных полях [9], для разрушения антиферромагнитной структуры в

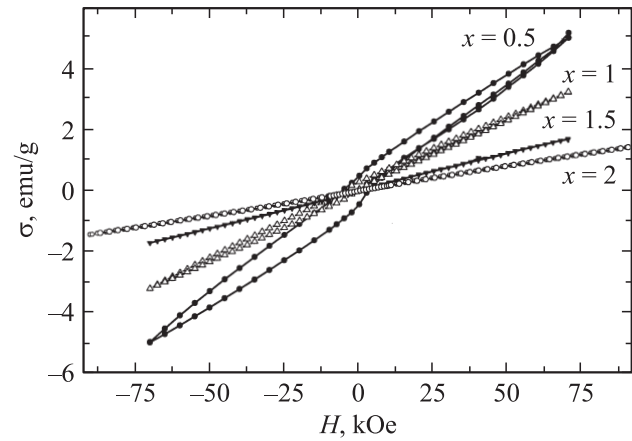


Рис. 7. Показаны зависимости удельной намагниченности для соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  при  $T = 2$  К.

соединении  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  ( $x = 2$ ) нужно приложить магнитное поле выше 300 кОе.

#### 4. Заключение

Замещение серы селеном в интеркалированных атомами железа соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  приводит к линейному росту объема элементарной ячейки без изменений типа кристаллической структуры. Во всем интервале концентрации эти соединения обладают моноклинной кристаллической структурой (пространственная группа  $I12/m1$ ), в которой атомы Fe, расположенные в вандер-ваальсовых щелях между  $X-\text{Ti}-X$ -сандвичами, формируют цепочки в направлении оси *b*. Показано, что замещение серы селеном при концентрациях  $x > 0.5$  приводит к изменению магнитного состояния при низких температурах от ферромагнитного к антиферромагнитному. Тот факт, что парамагнитная температура Кюри соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  принимает значения разного знака в зависимости от концентрации селена, свидетельствует о наличии конкурирующих обменных взаимодействий. Так как сера и селен в системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  проявляют одинаковую валентность, при таком замещении концентрация электронов остается неизменной. Поэтому в качестве основной причины, вызывающей изменение магнитного порядка в системе  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$  при увеличении  $x$ , по-видимому, можно рассматривать изменение межатомных расстояний из-за различия ионных радиусов серы и селена. В ферромагнитном состоянии перемагничивание образцов сопровождается значительным гистерезисом, что согласуется с данными, полученными ранее для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  [3], и обусловлено, по-видимому, большой магнитокристаллической анизотропией одноионной природы. Измерения полевых зависимостей намагниченности  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$  при разных температурах выявили необычное для ферромагнетиков поведение намагниченности в высоких магнитных полях, которое может указывать на то, что при низких тем-



пературах устанавливается не простой дальний ферромагнитный порядок в подсистеме магнитных моментов интеркалированных атомов Fe, а более сложная магнитная структура. Для выяснения этого вопроса необходимо проведение детальных нейтронографических исследований в широком интервале температур.

## Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [2] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 65; 95 (1980).
- [3] H. Negishi, A. Shoube, H. Tahakashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 179 (1987).
- [4] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. *Нанотехника* **15**, 15 (2008).
- [5] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, A. Podlesnyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5255 (2005).
- [6] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1394 (1983).
- [7] E. Morosan, H.W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J.G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N.P. Ong, R.J. Caval. *Phys. Rev. B* **75**, 104 401 (2007).
- [8] G. Galvarin, J.R. Gavarrri, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. Phys. Appl. (Paris)* **22**, 1131 (1987).
- [9] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. *ФТТ* **53**, 2, 308 (2011).
- [10] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *J. Solid State Chem.* **69**, 280 (1987).
- [11] Y. Tazuke, S. Shibata, K. Nakamura, H. Yano. *Exchange J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 242 (1995).
- [12] T. Takahashi, O. Yamada. *J. Solid State Chem.* **7**, 25 (1973).
- [13] B.L. Morris, V. Johnson, R.H. Plovnick, A. Wold. *J. Appl. Phys.* **40**, 1299 (1969).
- [14] R. Vautier, A. Marais, G. Villers, M. Guittard. *J. Phys. (Paris)* **42**, 885 (1981).
- [15] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [16] A. Czachor. *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 355 (1995).
- [17] M. Shintomi, Y. Tazuke, H. Takahashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 27 (2000).
- [18] S. Muranaka, T. Takada. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **51**, 5, 287 (1973).
- [19] A. Yamasaki, S. Imada, A. Seliyama, S. Suga, T. Matsushita, T. Muro, Y. Saitoh, H. Negishi, M. Sasaki. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 961 (2002).
- [20] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085 111 (2006).
- [21] J.G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R.J. Cava, N.P. Ong. *Phys. Rev. B* **77**, 014 433 (2008).
- [22] S. Muranaka. *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 616 (1973).
- [23] Y. Kuroiwa, H. Honda, Y. Noda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 15 (2000).