

05,12

## Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки

© Д.А. Балаев<sup>1</sup>, О.А. Булавченко<sup>2,3</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>, С.В. Цыбуля<sup>2,3</sup>, С.В. Черепанова<sup>2,3</sup>,  
Е.Ю. Герасимов<sup>2</sup>, К.А. Шайхутдинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

E-mail: smp@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 января 2013 г.)

Исследованы структурные, микроструктурные и магнитные характеристики алюмомарганцевого оксида в соотношении  $Mn:Al = 1:1$  в хорошо окристаллизованном и наногетерогенном состояниях, получаемого при различных условиях температурной обработки и разном парциальном давлении кислорода. Определены состав и катионное распределение ионов марганца и алюминия в позициях шпинели. Показано, что исследованное соединение является ферримагнетиком с точкой Кюри  $T_C \approx 26$  К.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-03-90839-мол\_рф\_нр, программы Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8429).

### 1. Введение

Физические свойства оксидов марганца в последнее время представляют большой интерес ввиду перспективности потенциального применения этих материалов для высокоплотной магнитной записи, в электрохимических устройствах, химической промышленности и т.п. В частности, оксиды  $Al-Mn$  используются как катализаторы полного окисления  $CO$  и углеводородов [1–4].

Специфика поведения марганецсодержащих смешанных оксидов связана с их способностью к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца. Следствием этого является расслоение марганецсодержащих твердых растворов со структурой шпинели с формированием наноструктурированных состояний, в том числе за счет выделения наночастиц  $\beta-Mn_3O_4$  [5,6]. Предполагаемой причиной такого расслоения является склонность к сегрегации катионов  $Mn^{3+}$  за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера.

Для марганец-алюминиевой системы  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  нами ранее показано, что расслоение упорядоченной шпинели с содержанием катионов марганца порядка 50% происходит до наноструктурированного состояния и сопровождается присоединением кислорода и изменением степени окисления марганца [5,6]. В частности, под действием высокой температуры на воздухе исходная система  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ , как было показано с помощью рентгеноструктурных данных [5], переходит в две шпинельные структуры:  $\beta-Mn_3O_4$  и  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ . Исследо-

вание магнитных свойств этих систем может подтвердить и дополнить полученную ранее информацию об особенностях структурных превращений и валентности марганца в указанных оксидах. В системе  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  катионы марганца расположены как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях шпинели. Поэтому представляет отдельный интерес исследование магнитных свойств этого состава, поскольку в литературе основное внимание уделялось замещению марганца в одной позиции (либо в октаэдре, либо в тетраэдре).

В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры, микроструктуры и магнитных свойств систем с атомным отношением  $Mn:Al = 1:1$  с регулярной структурой шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  и в наногетерогенном состоянии, полученном при температурной обработке [5].

### 2. Эксперимент

2.1. Метод приготовления. Приготовление образца с атомным соотношением  $Mn:Al = 1:1$  осуществлялось совместным осаждением гидроксидов марганца и алюминия аммиаком из растворов  $Al(NO_3)_3$  и  $Mn(NO_3)_2$  при перемешивании со скоростью  $550 \text{ min}^{-1}$  до достижения величины  $pH = 10$ . Далее проводилось старение осадка при  $70-80^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывался, промывался дистиллированной водой до  $pH = 6$  и сушился при  $120^\circ\text{C}$ . Высушенный осадок растирался в ступке и прокаливался при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. После этого порошок был прокален на воздухе при  $700^\circ\text{C}$ , 4 ч и потом в аргоне при  $1050^\circ\text{C}$ , 4 ч.

Затем образцы прокаливались на воздухе при температуре 700°C, 4 h. Далее такой образец называется прокаленным, а исходный образец обозначен как  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .

2.2. Рентгеновская дифракция. Дифракционные исследования выполнялись на дифрактометре D8 (Bruker, Германия) с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры Anton Paar (Австрия). Дифрактометр оборудован зеркалом Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок. Использовалось излучение  $CuK\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ .

Параметры ячейки и уточнение структуры проводилось по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [7]. Содержание ионов марганца и алюминия в твердом растворе со структурой шпинели определялось по зависимости объема элементарной ячейки от соотношения  $Mn:Al$ , построенной на основе литературных данных ( $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Mn_3O_4$ ,  $Mn_2AlO_4$ ,  $MnAl_2O_4$  [8]) в линейном приближении. Область когерентного рассеяния (ОКР) определялась по формуле Шерера.

2.3. Электронная микроскопия. Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) использовался для получения детальной информации о морфологии и микроструктуре образцов. Для проведения исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM2010 с разрешением по линиям 1.4 Å и ускоряющим напряжением 200 kV. Идентификация фаз и исследование их реальной структуры проводились с применением дифракции электронов в выделенной области. Для анализа снимков ПЭМВР использовался численный Фурье-анализ.

2.4. Измерение магнитных свойств. Зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  и магнитного момента от внешнего поля (изотермы  $M(H)$ ) были измерены на вибрационном магнитометре [9]. Измерение зависимостей  $M(T)$  было проведено в режимах охлаждения до  $T = 4.2 \text{ K}$  без поля — ZFC (zero field cooled) — и охлаждения в поле — FC (field cooled). Образцы (порошок) массой 10–20 mg фиксировались в измерительной капсуле парафином. Данные были скорректированы на диамагнитный сигнал капсулы.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные характеристики исходной шпинели  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  и прокаленного образца. На рис. 1, *a* приведена рентгенограмма исходного образца, наблюдаются узкие пики кубической фазы, относящейся к структурному типу шпинели (пр.гр.  $Fd3m$ ). Параметр ячейки составил 8.285(1) Å, средние размеры ОКР — более 150 nm. Содержание ионов марганца и алюминия в твердом растворе на основе структуры шпинели определялось по зависимости приведенного объема элементарной ячейки от содержания катионов алюминия в  $Mn_{3-x}Al_xO_4$  (рис. 2, *a*), построенной на основе литературных данных [8]. Из

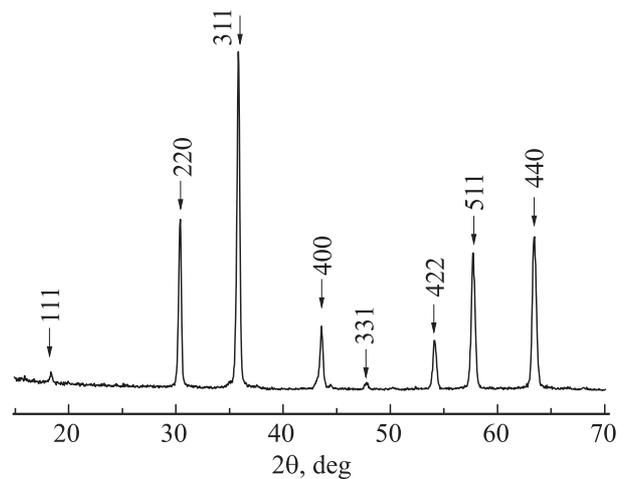


Рис. 1. Дифракционная картина исходного образца  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .

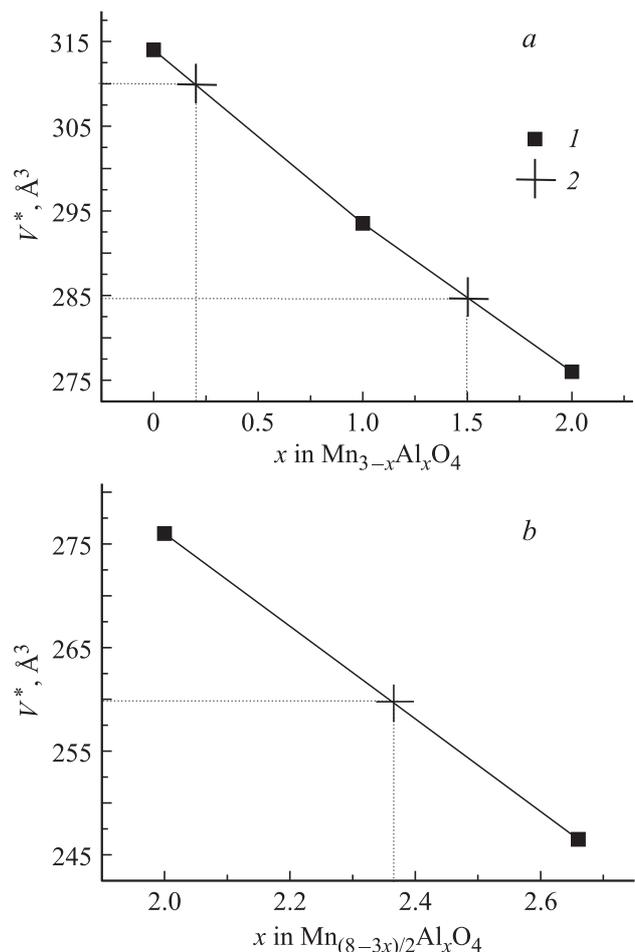


Рис. 2. Зависимости приведенного объема элементарной ячейки от состава. *a* — в  $Mn_{3-x}Al_xO_4$  при  $x = 0-2$ , *b* — в  $Mn_{(8-3x)/2}Al_xO_4$  при  $x = 2-2.67$ . 1 — литературные данные для  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2AlO_4$ ,  $MnAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$ , 2 — экспериментальные результаты.

Таблица 1. Кристаллическая структура  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ 

Позиция	Состав	Координата			Заселенность	Тепловой параметр	$R_T$ -фактор, %
		$x$	$y$	$z$			
$A$	$0.7Mn + 0.3Al$	0.125	0.125	0.125	1.0(1)	0.2(1)	1.5
$B$	$0.8Mn + 1.2Al$	0.5	0.5	0.5	1.0(1)	0.5(1)	
$O$	$4O$	0.263(1)	0.263(1)	0.263(1)	1.0(1)	1.3(1)	

Таблица 2. Результаты уточнения структурных параметров исследованных образцов

Образец	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	Приведенный объем элементарной ячейки $V^*$ , Å <sup>3</sup>	ОКР, nm
Исходный	$Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ (кубическая шпинель)	$a = 8.285(1)$	284.4	> 150
Прокаленный	$Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ (тетрагональная шпинель типа $\beta$ - $Mn_3O_4$ )	$a = b = 5.721(1),$ $c = 9.471(2)$	310.0	20
	$Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ (кубическая шпинель)	$a = 8.040(3)$	259.9	50

рис. 2 следует, что значение приведенного объема ( $a = 8.285(1)$  Å,  $V^* = 284.4$  Å<sup>3</sup>) соответствует составу  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ . Было проведено уточнение кристаллической структуры, в процессе которого варьировались распределение катионов марганца и алюминия по октаэдрическим ( $B$ ) и тетраэдрическим ( $A$ ) позициям, тепловые факторы  $B_j$ , координаты атомов кислорода ( $x, x, x$ ). Результаты расчета приведены в табл. 1; фактор

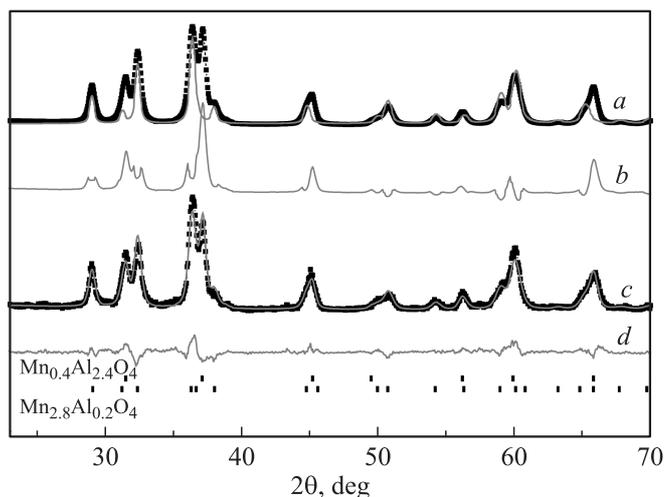


Рис. 3. Уточнение дифракционной картины с помощью метода Ритвельда для прокаленного образца. Модели тетрагональной шпинели  $\beta$ - $Mn_3O_4$  ( $a$ ) и смеси тетрагональной ( $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ ) и кубической ( $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ ) шпинелей ( $c$ ).  $b, d$  — разностные кривые (между экспериментом и данными моделями). Штрихи обозначают положения пиков для тетрагональной ( $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ ) и кубической ( $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ ) шпинелей.

недоверности  $R_1$  модели составил 1.5%. Видно, что катионы марганца и алюминия изоморфно размещены по позициям, в тетраэдрических позициях находятся  $0.7Mn + 0.3Al$ , в октаэдрических —  $0.8Mn + 1.2Al$ , т.е. химическое соединение  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  можно записать в следующем виде:  $(Mn_{0.7}Al_{0.3})[Mn_{0.4}Al_{0.6}]_2O_4$ , где квадратными скобками обозначена октаэдрическая позиция, круглыми — тетраэдрическая. На рис. 3 приведена рентгенограмма прокаленного образца. Уточнение дифракционной картины методом Ритвельда показывает наличие двух фаз шпинельного типа. Видно, что модельная дифракционная картина от структуры типа  $\beta$ - $Mn_3O_4$  не полностью описывает экспериментальные данные, остаются пики, расположенные при углах  $2\theta$ , равных 31.5, 37.1, 45.1, 56.1, 66.2°. Эти рефлексы индицируются в гранцентрированной кубической ячейке с параметром 8.040(3) Å. Добавление кубической шпинели приводит к более хорошему описанию экспериментального дифракционного профиля. Результаты уточнения структурных параметров приведены в табл. 2. Из величины объема элементарной ячейки, приведенного к одной формульной единице, был оценен химический состав сложных оксидов. В прокаленном образце присутствуют тетрагональная ( $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ ) и кубическая ( $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ ) шпинели в весовом соотношении примерно 1:1. Оценка средних размеров ОКР показала, что они составляют 20 и 50 nm для  $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$  и  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$  соответственно.

3.2. Микроструктурные характеристики. На рис. 4, 5 приведены электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов. Исходный образец является хорошо окристаллизованной шпинелью с размерами частиц > 150 nm (рис. 4).

При температуре прокаливания 700°C появляются частицы со структурой  $\beta$ - $Mn_3O_4$ , как это видно из электронно-микроскопического изображения; присут-

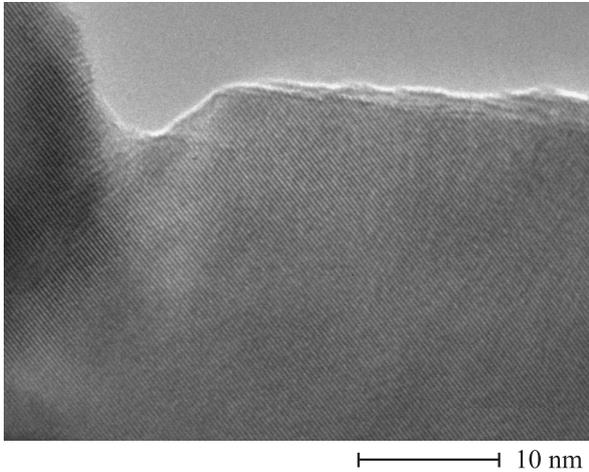


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение исходного образца  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ .

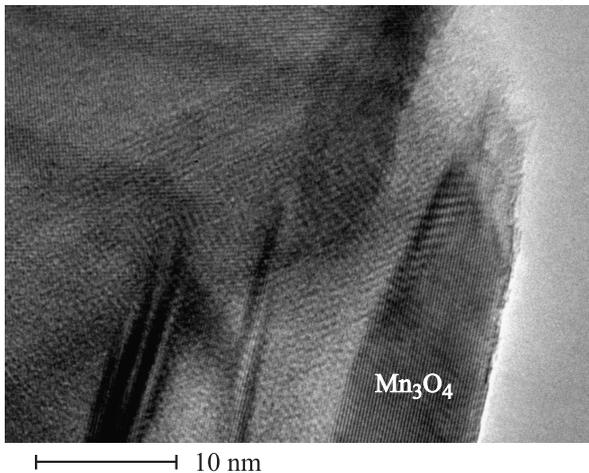
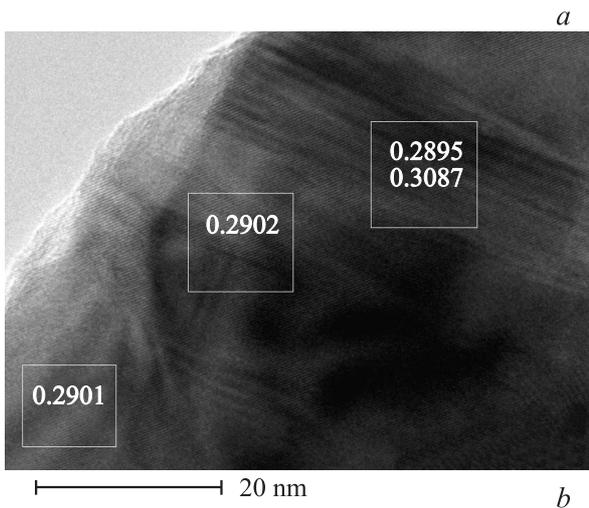


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения прокаленного образца. *a, b* — различные участки образца. Числа соответствуют межплоскостным расстояниям (в нм) в различных областях.

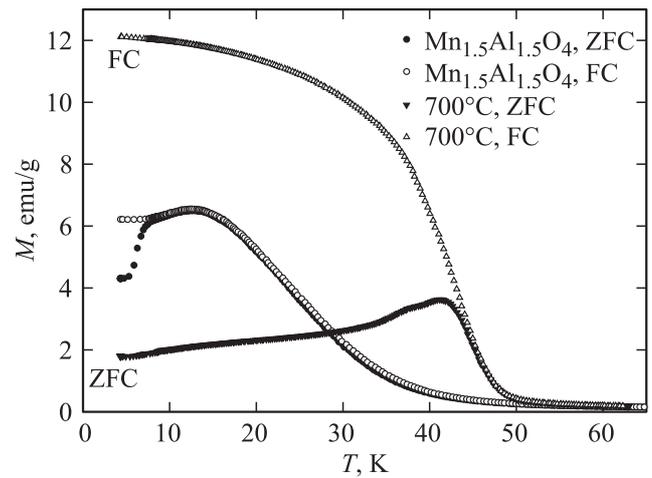


Рис. 6. Температурные зависимости магнитного момента в поле  $H = 1$  кОе для исходного ( $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ ) и прокаленного образцов в условиях FC и ZFC.

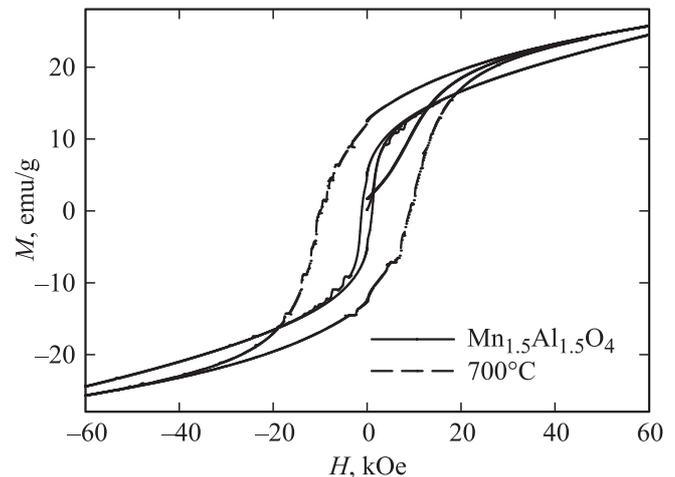
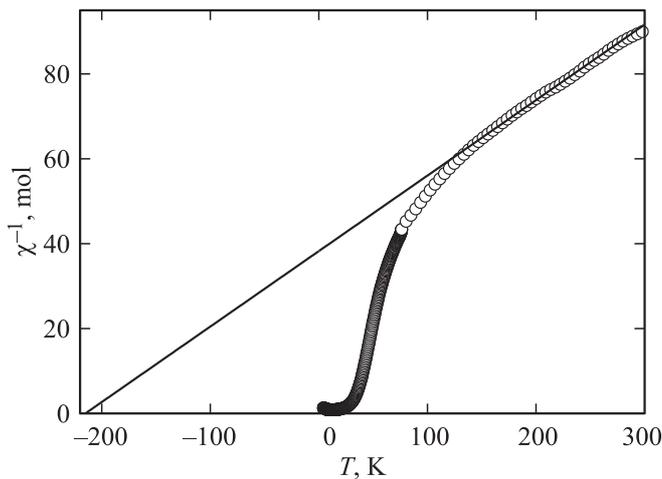


Рис. 7. Петли гистерезиса  $M(H)$  для исходного ( $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ ) и прокаленного образцов при  $T = 4.2$  К.

ствует также кубическая шпинель с протяженными дефектами (рис. 5). По данным рентгенофазового (табл. 2) анализа в прокаленном образце присутствуют две фазы шпинельного типа: тетрагональная  $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$  и кубическая  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ .

3.3. Магнитные свойства. Зависимости магнитного момента во внешнем поле  $H = 1$  кОе при различной термомагнитной предыстории исследованных образцов приведены на рис. 6. Исследованные образцы показали наличие магнитного перехода. Для исходного состава  $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$  зависимости  $M(T)$  в различных режимах демонстрируют особенность — смену знака кривизны ( $d^2M(T)/dT^2 = 0$ ) при температуре  $T \approx 26$  К. Расхождение зависимостей  $M(T)$  для FC- и ZFC-режимов наблюдается при более низкой температуре. Кривая намагничивания  $M(H)$  этого образца при  $T = 4.2$  К, приведенная на рис. 7, демонстрирует гистерезис; зна-



**Рис. 8.** Зависимость обратной восприимчивости от температуры для исходного образца  $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ .  $H = 1$  кОе. Линия — экстраполяция данных на основе закона Кюри–Вейсса.

чение коэрцитивной силы  $\sim 1.1$  кОе. Вид гистерезисной зависимости  $M(H)$ , а также поведение  $M(T)$  указывают на то, что в данном соединении реализуется ферримагнитный тип упорядочения.

Для получения информации о распределении марганца по катионным позициям в  $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$  зависимость  $M(T)$  исходного образца в области высоких температур была проанализирована в рамках классического закона Кюри–Вейсса (КВ):  $\chi(T) = C/(T - \Theta)$ . Здесь  $C$  — константа Кюри,  $C = \mu_B^2 g S(S + 1) / \{3k_B(T - \Theta)\}$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $S$  — значение спина,  $g$ -фактор равен 2 для ионов марганца [10],  $k_B$  — константа Больцмана,  $\Theta$  — парамагнитная температура КВ. Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  для исходного образца приведена на рис. 8. Видно, что закон КВ выполняется при температурах выше 130 К. Хорошее согласие получается при  $C = 5.6$ ,  $\Theta \approx -215$  К (рис. 8).

Рассмотрены различные возможности, когда константа  $C$  может определяться суперпозицией различных состояний заряда и спина марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $S = 5/2$ ;  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $S = 4/2$ ;  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $S = 3/2$ ). При двух „крайних“ вариантах (наличие только  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ ) получаем соответственно  $0.78\text{Mn}^{2+}$  и  $0.72\text{Mn}^{3+}$  либо  $1.12\text{Mn}^{2+}$  и  $0.38\text{Mn}^{4+}$ . Однако для рассмотренных вариантов не соблюдается условие электронейтральности, избыточный положительный заряд составляет 0.2–0.26. Это свидетельствует о наличии катионных вакансий в структуре шпинели, небольшое количество которых может практически не отразиться на дифракционной картине, если они равномерно распределены по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. При учете 0.06 катионных вакансий в структуре шпинели может находиться  $1.47\text{Mn}$  и  $1.47\text{Al}$ . Для такого количества вакансий соблюдается уравнение электронейтральности, а константа КВ согласуется с экспериментальной, если считать, что 0.81 марганца находится в степени окисления

$2+$ , а 0.66 марганца — в степени окисления  $3+$ .<sup>1</sup> Полученный результат для зарядового состояния марганца хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (табл. 1) и позволяет предположить наличие катионных вакансий (порядка 2%). На основании изложенного выше можно предложить следующую формулу:  $(\text{Mn}_{0.69}^{2+}\text{Al}_{0.29}^{3+}[\square]_{0.02})[\text{Mn}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.33}^{3+}\text{Al}_{0.59}^{3+}[\square]_{0.02}]_2\text{O}_4$  (здесь  $\square$  — вакансия).

Соединение  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (кубическая шпинель), в котором двухвалентный марганец занимает тетраэдрические позиции, является антиферромагнетиком с температурой Нееля около 40 К [11], причем, согласно магнитным и нейтронографическим данным [12,13], в этом соединении часть ионов  $\text{Mn}^{2+}$  проявляет парамагнитное поведение, вплоть до гелиевых температур. В нашем случае значительное количество ионов марганца занимает октаэдрические позиции. Видимо, это способствует установлению ферримагнитного порядка в полученном образце (парамагнитного вклада при низких температурах не наблюдается).

Для прокаленного образца ( $700^\circ\text{C}$ ) температура магнитного перехода, определяемая в точке смены знака кривизны зависимости  $M(T)$  (рис. 6) в условиях FC, составила  $\sim 43$  К. Это значение совпадает с точкой Кюри ферримагнитного перехода шпинели  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [10], что дополнительно подтверждает появление фазы  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  при прокаливании исходного образца (рис. 5 и табл. 2). Температурная зависимость обратной восприимчивости линейна в области температур выше  $\sim 150$  К; указанные факты характерны для поликристаллического  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . На зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$  образца, прокаленного при  $700^\circ\text{C}$ , в окрестности  $T \approx 38$  К отчетливо видна аномалия, которая может соответствовать известному для  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  магнитному переходу в несоизмерную спиральную структуру [10,14,15] и проявляется на зависимостях  $M(T)$ . Из анализа кристаллографических данных (табл. 2) следует, что области тетрагональной шпинели (порядка 20 nm) имеют состав  $\text{Mn}_{2.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ ; по-видимому, такое малое допирование алюминием не приводит к заметному сдвигу температуры Кюри  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Величина коэрцитивной силы петли гистерезиса намагниченности  $M(H)$  прокаленного образца при  $T = 4.2$  К составляет  $\sim 9.3$  кОе (рис. 7), что типично для поликристаллического  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Значение  $M(4.2$  К, 50 кОе) ( $\sim 25$  emu/g) составляет примерно 60% от известных из литературы данных для поликристаллов  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [16] и дает оценку массы количества фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  в этом образце, близкую к полученной из рентгеноструктурного анализа.

По данным рентгеноструктурного анализа в прокаленном образце ( $700^\circ\text{C}$ ) помимо тетрагональной фазы на основе  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  присутствует обогащенная алюминием кубическая шпинель  $\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$  (табл. 2). Отсутствие других ярких аномалий (кроме указанных выше и характерных для  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) на зависимостях  $M(T)$  для этого

<sup>1</sup> При формальной замене  $2\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  появляется избыточный положительный заряд.

образца позволяет считать, что соединение  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ , скорее всего, не проявляет магнитного перехода, по крайней мере до 4.2 К.<sup>2</sup> Этот факт коррелирует с известными данными о влиянии диамагнитного замещения (например, для Zn, Mn) шпинели  $Mn_3O_4$  на температуру Кюри [17,18].

#### 4. Заключение

Суммируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. При температурной обработке на воздухе при 700–900°C происходит расслоение исходного алюмомарганцевого соединения (соотношение Mn:Al = 1:1) на две шпинельные структуры:  $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$  (тетрагональная шпинель типа  $\beta$ - $Mn_3O_4$ ) и  $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$  (кубическая) с размерами кристаллитов 20 и 50 nm. Это подтверждается структурными, микроструктурными и магнитными данными.

2. На основании анализа структурных данных и магнитных измерений проведено уточнение состава и катионного распределения в исходной алюмомарганцевой шпинели (соотношение Mn:Al = 1:1). Это соединение имеет химическую формулу  $Mn_{0.69}^{2+}Al_{0.29}^{3+}(Mn_{0.06}^{2+}Mn_{0.33}^{3+}Al_{0.59}^{3+})_2O_4$  и является ферри-магнетиком с температурой Кюри  $\sim 26$  К.

Авторы выражают благодарность Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульникову за синтез образцов.

#### Список литературы

- [1] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Moulijn. Appl. Catal. B **3**, 173 (1994).
- [2] V.A. de la Pena O'Shea, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, P.L. Arias. Appl. Catal. B **57**, 191 (2005).
- [3] П.Г. Цырульников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов, С.А. Стукен, А.В. Бубнов, Е.И. Григоров, А.В. Калинин, В.И. Зайковский. Кинетика и катализ **32** 2, 439 (1991).
- [4] J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras. Appl. Catal. A. **155** 2, 265 (1997).
- [5] О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, П.Г. Цырульников, Т.Н. Афонасенко, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов. ЖСХ **51**, 3, 518 (2010).
- [6] О.А. Bulavchenko, S.V. Tsybulya, E.Yu. Gerasimov, S.V. Cherepanova, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyruльников. Z. Kristallogr. Proc. **1**, 325 (2011).
- [7] С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Л.П. Соловьева. ЖСХ **37**, 2, 379 (1996).
- [8] Powder diffraction files (PDF) N 100425, 130162, 290881, 290880.
- [9] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [10] G. Srinivasan, M.S. Seehra, Phys. Rev. B **28**, 1, 1 (1983).
- [11] N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. Phys. Rev. B **72**, 174404 (2005).
- [12] G.M. Kalvius, A. Krimmel, O. Hartmann, F.J. Litterst, R. Wappling, V. Tsurkan, A. Loidl. Physica B **404**, 660 (2009).
- [13] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov, A. Loidl. Physica B **378–380**, 583 (2006).
- [14] R. Tackett, G. Lawes, B.C. Melot, M. Grossman, E.S. Toberer, R. Seshadri. Phys. Rev. B **76**, 024409 (2007).
- [15] M. Kim, X.M. Chen, X. Wang, C.S. Nelson, R. Budakian, P. Abbamonte, S.L. Cooper. Phys. Rev. B **84**, 174424 (2011).
- [16] L. Sicard, J.-M. Le Meins, C. Methivier, F. Herbst, S. Ammar. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2634 (2010).
- [17] P. Ghigna, R. De Renzi, M.C. Mozzati, A. Lascialfari, G. Allodi, M. Bimbi, C. Mazzoli, L. Malavasi, C.B. Azzoni. Phys. Rev. B **73**, 184402 (2006).
- [18] D.P. Shoemaker, E.E. Rodriguez, R. Seshadri, I.S. Abumohor, T. Proffen. Phys. Rev. B **80**, 144422 (2009).

<sup>2</sup> При прокаливании образца при 900°C наблюдается аналогичный фазовый состав и подобные магнитные характеристики.