

Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната

© Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, Е.А. Ганьшина*, Н.Н. Лошкарева, А.В. Телегин, Н.И. Лобачевская**, В.С. Гавико, В.П. Пилюгин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

** Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2008 г.)

Методом кручения под давлением из порошка железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ микронных размеров приготовлены объемные плотные образцы наноструктурного граната с размерами кристаллитов 20–40 нм. Измерены их спектры поглощения и эффекта Фарадея в ИК-области, а также экваториальный эффект Керра в видимой области спектра. Спектры поглощения и магнитооптических эффектов согласуются с соответствующими спектрами монокристаллов. Появление дополнительных полос поглощения при 2 и 3 мкм связано с нарушениями стехиометрии нанограната и возможными загрязнениями исходного материала. Величина удельного фарадеевского вращения в окне прозрачности примерно в 1.5 раза меньше соответствующей величины для монокристаллов. Экстремумы эффекта Керра совпадают с таковыми для монокристаллов, меньше по величине и размыты. В целом получены объемные образцы, прозрачные в ИК-области спектра и обладающие оптическими и магнитооптическими характеристиками, сопоставимыми с соответствующими величинами для монокристаллов. Высокая точечная дефектность нанограната связана в основном с нарушениями стехиометрии и валентного состояния ионов железа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-99071, 06-03-32943, 06-03-72003-МНТИ) и Программы ОФН РАН и УрО РАН „Новые материалы и структуры“.

PACS: 73.22.-f, 78.67.-n

1. Введение

Железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) — хорошо изученное ферритмагнитное соединение, широко применяемое в микроволновых и магнитооптических устройствах (см., например, [1]). Гранаты принадлежат к кубической сингонии, пространственная группа $O_h^{10}-Ia\bar{3}d$. Ионы железа Fe^{3+} занимают окта- и тетраэдрические позиции в соотношении 2 : 3 и формируют две магнитные подрешетки с противоположно направленными спинами. Температура Нееля равняется примерно 555 К. Край фундаментального поглощения, определяемый переходом с переносом заряда, составляет 2.85 eV [2]. Однако ниже этой энергии наблюдается ряд менее интенсивных полос, обусловленных переходами между уровнями иона Fe^{3+} , расщепленными кристаллическим полем. Поэтому „окно прозрачности“ ЖИГ составляет примерно 1–8 мкм (1.24–0.155 eV). Для практического применения наиболее важны ЖИГ в виде монокристаллов и эпитаксиальных пленок. В последние годы исследуется также ЖИГ в наноструктурном состоянии [3–6]. Интерес к наноструктурным материалам на основе ЖИГ обусловлен как фундаментальными вопросами физики нанокристаллических магнетиков, так и перспективами их использования в покрытиях, наноконструкциях, феррожидкостях и пр. Практически все работы

по исследованию наноструктурного ЖИГ (нано-ЖИГ) выполнены на нанопорошках, приготовленных золь-гель-методом, или пленках, полученных распылением прекурсоров. Эти технологии требуют дополнительных отжигов для того, чтобы, как правило, многофазный и аморфизированный материал, полученный в результате указанных процессов, превратить в однофазный со сформировавшейся кристаллической структурой нано-ЖИГ. При этом высокотемпературные отжиги приводят к нежелательному росту зерна.

Метод интенсивных пластических деформаций, развитый нами для ряда оксидов [7,8], позволяет получить объемные образцы нано-ЖИГ из исходного крупнозернистого порошка ЖИГ в одном технологическом цикле без дополнительных отжигов. Полученные указанным методом образцы обладают высокой плотностью и качеством поверхности. Величины коэффициента поглощения в окне прозрачности и магнитооптических эффектов в этих образцах сопоставимы с соответствующими величинами для монокристаллов ЖИГ. Поэтому подобные материалы можно рассматривать как прозрачные в ИК-области наноструктурные магнитные керамики. Значение прозрачных нанокерамик связано с тем, что на их основе возможно создание лазеров, 3D-дисплеев и других оптических устройств [9]. В связи с этим представляется важным изучение оптических и магни-

Параметры деформирования исходного порошка ЖИГ и структурные характеристики четырех наноструктурных образцов ЖИГ

Образец	Угол вращения наковален φ , deg	Размер кристаллитов D , nm	Микродеформации ε , %	Параметр решетки a , nm
Исходный порошок		~ 1000	0	1.2372
1	0	42	0.2	1.2369
2	10	24	0.07	1.2369
3	20	22	0.04	1.2369
4	360	21	0.01	1.2370

тооптических характеристик нано-ЖИГ в зависимости от технологических условий и выяснение факторов, влияющих на качество прозрачных нанокерамик. Следует также отметить, что оптическая и магнитооптическая спектроскопии и особенно их сочетание являются эффективными методами исследования электронной структуры, дефектности, магнитных свойств материалов [10]. Однако в настоящее время использование этих методов для изучения объемных наноматериалов носит весьма ограниченный характер.

Представленная работа посвящена исследованию спектров поглощения, фарадеевского вращения в ИК-диапазоне и эффекта Керра в видимой области спектра плотных нанокерамик ЖИГ, полученных методом кручения под давлением. Уменьшение размеров зерна обычно приводит к понижению намагниченности и ухудшению других магнитных характеристик, что связано с увеличением доли поверхностных слоев с нарушенным магнитным порядком [3,6]. Кроме этого, наноматериалы являются неравновесными системами с высоким уровнем дефектности. Точечные и иные дефекты, а также напряжения кристаллической решетки оказывают сильное влияние на оптические и магнитные свойства ЖИГ [1]. Поэтому в настоящей работе особое внимание уделяется влиянию дефектности и микродеформаций на спектры поглощения и магнитооптические свойства образцов нано-ЖИГ.

2. Образцы, эксперимент

Исходный порошок ЖИГ синтезирован методом пиролиза полимерно-солевой композиции. В качестве исходных веществ использовали нитраты $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ чистой 99.99%, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации чда и поливинилловый спирт. В ходе пиролиза за счет экзотермического окислительно-восстановительного взаимодействия между нитратами и полимером происходила самопроизвольная деструкция компонентов по типу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В результате получались рентгеноаморфные порошки, которые после термообработки при $1100^\circ C$ в течение 3–5 h превращались в тонкодисперсные порошки зеленого цвета, со структурой граната и средним размером зерна $\sim 1 \mu m$. По данным рентгенофазового анализа порошки не содержали примесей других фаз.

Исходный порошок подвергался интенсивным пластическим деформациям путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением. Для этих целей использовались пресс усилием 100 ton и наковальни Бриджмена. Накоевални Бриджмена из сплава WC BK6 имели диаметр 5 mm. Порошок помещался между наковальнями и сжимался давлением до 9 GPa. Сдвиговая деформация осуществлялась путем вращения одной наковальни относительно другой. Скорость составляла 0.3–1 rev/min. Эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре. Степень деформации определялась углом поворота наковален. В результате была получена серия образцов с зеркальной поверхностью темно-серого цвета, характерного для монокристаллов ЖИГ. Диаметр образцов составляет 4–5 mm, толщина 0.1–0.15 mm. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре ДРОН-6 в $C\alpha$ -излучении в геометрии по Брэггу-Брентано. Анализ профиля линий экспериментальных рентгеновских дифракционных спектров проводили с использованием программы FullProf [11]. Для определения размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) и величины микродеформаций из уширения дифракционных линий применялся метод Вильямсона–Холла.

Спектры оптического поглощения и эффекта Фарадея в области $1.5–10 \mu m$ измерялись на высокочувствительном спектрометре ИК-диапазона. Величина магнитного поля при измерении фарадеевского вращения составляла 8 kOe.

Спектры экваториального эффекта Керра (намагниченность перпендикулярна плоскости падающего поляризованного света и лежит в плоскости образца) измерены на магнитооптическом спектрометре динамическим методом в диапазоне 1.5–3.3 eV. Полевые зависимости эффекта Керра измерены в магнитных полях до 1.5 kOe. Измерения проводились при комнатной температуре

3. Результаты и обсуждение

В таблице приведены условия деформирования и структурные характеристики полученных образцов. Рентгеновские дифракционные измерения показали однофазность всех образцов. Параметр кубической ячейки исходного порошка составляет 1.2372 nm, параметры наноструктурных образцов практически совпадают между

собой и близки к указанному значению (см. таблицу). Уже одноосное сжатие давлением 9 ГПа без деформации сдвига приводит к образованию наноструктуры со средним размером кристаллитов 42 нм (образец № 1). По мере увеличения степени сдвиговой деформации размер кристаллитов D быстро приходит к насыщению, однако при этом величина микродеформаций ε продолжает уменьшаться. Снижение уровня решеточных напряжений с ростом сдвиговых деформаций мы отмечали в случае TiO при больших деформациях, соответствующих углу в 3 поворота [7]. Такое поведение ε может быть связано со снятием решеточных напряжений путем зернограничного проскальзывания. При уменьшении размеров кристаллитов до определенного уровня дальнейшее увеличение степени деформации облегчает их взаимный разворот, что и приводит к уменьшению напряжений на границах зерен и в их стыках. Энергия деформирования при этом может расходоваться на увеличение концентрации точечных дефектов, высокая плотность которых уменьшает устойчивость кристаллической решетки ЖИГ. Действительно, для образца № 4, подвергнутого максимальной деформации, отмечаются некоторые признаки аморфизации: помимо уширенных линий появляются высокий фон на дифрактограммах и гало на линиях в малых углах 2θ . Кроме этого, для образца № 4 отмечено появление слабой дополнительной линии, возможно связанной с внешними загрязнениями. Отметим, что необратимый переход монокристалла ЖИГ в аморфноподобное состояние при квазигидростатическом давлении ~ 50 ГПа наблюдался в работе [12]. Для образцов № 2–4 размер кристаллитов примерно одинаков и составляет ~ 22 нм. Поэтому различие их свойств определяется характером дефектности и качеством образцов: отклонением от стехиометрического состава, концентрацией точечных дефектов, уровнем микродеформаций, нарушениями кристалличности решетки.

3.1. Оптическое поглощение. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента поглощения для четырех наноструктурных образцов ЖИГ, полученных при различных степенях деформации. Спектры поглощения всех образцов подобны спектру нелегированных монокристаллов ЖИГ [2]. Минимальная величина коэффициента поглощения образцов нано-ЖИГ в окне прозрачности составляет ~ 50 см $^{-1}$, что сопоставимо с уровнем поглощения низкокачественных монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$. Для образца № 4 отмечаются несколько более высокие значения коэффициента поглощения при длинах волн $\lambda > 4$ мкм, вероятно связанные с высокой дефектностью и некоторой аморфизацией образца. Высокий уровень поглощения образцов нано-ЖИГ прежде всего связан с рассеянием света на границах кристаллитов. Близкие размеры кристаллитов в рассматриваемых образцах нано-ЖИГ приводят к тому, что коэффициент поглощения в „окне прозрачности“ мало меняется от образца к образцу (за исключением аморфизированного образца № 4). С увеличением степени деформации меняется концентрация дефектов и уменьшается величина

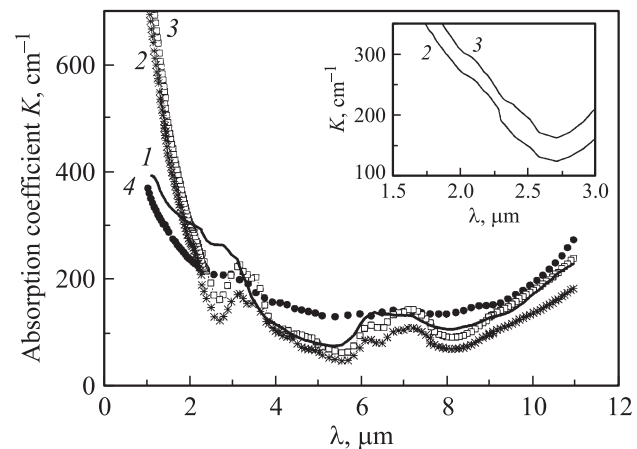


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения $K(\lambda)$ четырех наноструктурных образцов ЖИГ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

микродеформаций, однако эти факторы в нашем случае сравнительно слабо влияют на величину коэффициента поглощения в окне прозрачности нанокерамик ЖИГ.

Согласно литературным данным, в окне прозрачности нелегированных монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ в области 1–6 мкм примесные полосы поглощения не наблюдаются [2]. В спектрах поглощения наших образцов видна полоса в районе 2 мкм (плечо на спектральной кривой), а также дублет при ~ 3 мкм (рис. 1). Дублет имеет примерно одинаковую интенсивность для всех образцов и может быть связан с загрязнениями исходного порошка, в частности редкоземельными элементами, для которых мультиплетные переходы находятся в этой области спектра [2]. Полоса при 2 мкм наиболее выражена в образце № 1 и отсутствует в образце № 4. Эта полоса может быть обусловлена присутствием в образцах помимо Fe^{3+} ионов железа с другой валентностью, концентрация которых меняется под действием интенсивных пластических деформаций. Оптические переходы в области 2 мкм между уровнями иона Fe^{2+} , а также Fe^{4+} , расщепленными низкосимметричными кристаллическими полями, предсказаны в работе [13]. Экспериментально полосы поглощения при 1.1, 1.16, 1.95 и 2.15 мкм, связанные с присутствием ионов Fe^{2+} , наблюдались в $Y_3Fe_5O_{12}$, легированном четырехвалентными ионами Zr [14]. Интенсивные пластические деформации, в частности сдвиг под давлением, могут приводить к изменению валентности катионов вплоть до частичного восстановления оксида. Изменение окраски и восстановление ряда двойных оксидов наблюдали при давлениях ~ 50 ГПа с одновременным приложением напряжения сдвига в работе [15]. Ранее мы наблюдали появление ионов Cu^+ и восстановленной фазы Cu_2O при деформациях сдвига под давлением оксида CuO в условиях, аналогичных используемым в настоящей работе [16]. В образцах нано-ЖИГ, приготовленных сдвигом под давлением, не зафиксировано появление посторонних фаз, однако частичное восстановление и

связанное с этим образованием ионов Fe^{2+} вполне возможно. Потеря кислорода при механическом воздействии на ЖИГ в процессе шарового размола отмечается в работе [17]. Мы не исключаем также возникновения ионов Fe^{4+} вследствие реакции диспропорционирования $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$, стимулированной пластическими деформациями.

Дублет в области $6-7 \mu m$ связан с колебаниями решетки и виден в спектрах монокристаллов. В нашем случае его разрешение улучшается с уменьшением уровня микродеформаций. В образце № 4 этот дублет размыт вследствие высокого фона поглощения, связанного с частичной аморфизацией образца. Коротковолновый край окна прозрачности в монокристаллах ЖИГ в области $\sim 1 \mu m$ обусловлен мультиплетным переходом ${}^6A_1-{}^4T_1$ в ионе Fe^{3+} в октаэдрических позициях [2]. В образцах нано-ЖИГ край поглощения размыт и начинается при $\sim 2 \mu m$. Такое размытие основного оптического перехода в наноматериалах на основе соединений d -элементов вполне закономерно и обусловлено появлением дополнительных случайных полей, связанных с высокой концентрацией дефектов и значительными микродеформациями в наноструктурных образцах, а также с присутствием ионов железа со степенью окисления, отличной от +3. В отличие от классических широкозонных полупроводников, где край фундаментального поглощения формируется межзонным переходом и в которых наблюдается квантовый размерный эффект „сине-го сдвига“ края поглощения при переходе в наносостояние, в оксидах d -металлов, относящихся к сильно коррелированным системам, в наносостоянии возможен „красный сдвиг“ края поглощения. Такую ситуацию мы наблюдали при оптических исследованиях нанокерамики и нанопорошка CuO [18].

3.2. Эффект Фарадея. Эффект Фарадея в $Y_3Fe_5O_{12}$ в коротковолновой части рассматриваемого диапазона определяется переходами в ионах Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. При больших длинах волн наблюдается частотно-независимый эффект Фарадея, обусловленный ферромагнитным резонансом [19]. Изменение концентрации ионов Fe^{3+} , появление дефектных центров смешанной валентности приводят к изменению величины и спектральной зависимости удельного фарадеевского вращения $F(\lambda)$. Кроме этого, в случае наноструктурных образцов ЖИГ следует учитывать действие размерного фактора. Как указывалось в работах [3,6], по мере уменьшения размера частиц D величина намагниченности ЖИГ падает, что обусловлено в первую очередь высокой концентрацией дефектов на границах зерен и связанным с этим нарушением магнитного порядка в поверхностном слое зерна. Заметное уменьшение намагниченности ЖИГ начинается при $D < 100 nm$ [6]. Для наших образцов размер кристаллитов составляет $20-40 nm$, и размерный фактор должен приводить к существенному снижению намагниченности и соответствующему уменьшению эффекта Фарадея, пропорционального намагниченности. Однако следует учесть, что в отличие

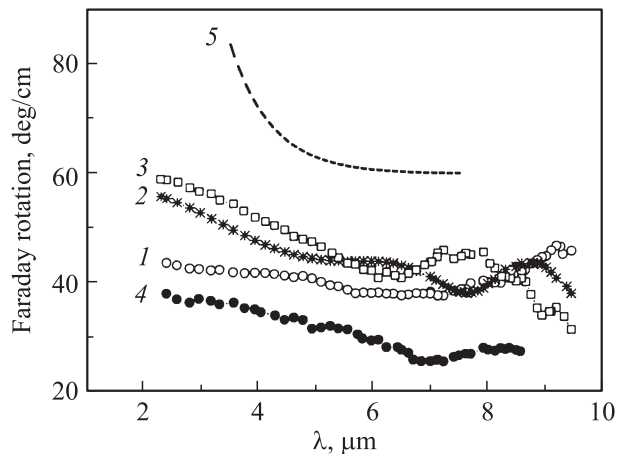


Рис. 2. Спектры удельного фарадеевского вращения $F(\lambda)$ наноструктурных образцов ЖИГ. Номера кривых 1–4 соответствуют номерам образцов в таблице. Кривая 5 — данные для монокристалла ЖИГ [19].

от цитированных выше работ мы исследуем объемные плотные образцы, в которых присутствуют магнитные взаимодействия между кристаллитами, и поэтому размерный эффект, выявленный для нанопорошков ЖИГ, в нашем случае может носить другой характер.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости удельного фарадеевского вращения $F(\lambda) = \theta/t$ (θ — угол фарадеевского вращения, t — толщина образца) для четырех образцов нано-ЖИГ, на которых были измерены спектры поглощения. Для сравнения приведены данные для монокристалла $Y_3Fe_5O_{12}$ из работы [19] (кривая 5). Видно, что величина $F(\lambda)$ для наноструктурных образцов меньше, чем для монокристалла. Наиболее сильное различие существует в коротковолновом диапазоне в области гироэлектрического эффекта Фарадея, связанного с расщеплением уровней иона Fe^{3+} . Размеры кристаллитов исследуемых образцов близки между собой, а для образцов № 2–4 практически совпадают. Поэтому различия в величине удельного фарадеевского вращения исследованных образцов определяются не размерным эффектом, а качеством образцов (дефектностью, уровнем микродеформаций). Действительно, малые значения $F(\lambda)$ в области частотно-независимого эффекта Фарадея ($\lambda > 4.5 \mu m$), определяемого величиной намагниченности, могут указывать на пониженные значения намагниченности образцов нано-ЖИГ по сравнению с монокристаллами. При этом образец № 1 имеет наибольшие размеры кристаллитов, однако $F(\lambda)$ для него меньше, чем для образцов № 2 и 3. Такая ситуация, вероятно, связана с меньшей величиной микродеформаций и различием в точечной дефектности образцов № 2, 3 по сравнению с образцом № 1. Мы допускаем также более низкую плотность образца № 1, поскольку он подвергался только одноосному сжатию, без сдвиговой деформации. Наименьшие значения $F(\lambda)$ наблюдаются для образца № 4. Для этого образца отмечаются признаки аморфизации, и, по-видимому, этот фактор

приводит к заметному уменьшению намагниченности и фарадеевского вращения. По мере увеличения степени деформирования в ряду образцов № 1–3 фарадеевское вращение по величине приближается к данным для монокристалла. Это может быть связано с изменением катионного состава и уменьшением микродеформаций.

3.3. Экваториальный эффект Керра. Магнитооптический эффект Керра весьма чувствителен к состоянию поверхности образца, поскольку измеряется изменение отражения линейно поляризованного света под действием магнитного поля. На рис. 3 приведены спектральные зависимости экваториального эффекта Керра (ТКЕ — transversal Kerr effect) для четырех наноструктурных образцов ЖИГ. Как и в случае монокристаллических пленок, ТКЕ nano-ЖИГ имеет два экстремума при ~ 2.5 и ~ 2.9 eV. Ниже энергии 2.4 eV значения ТКЕ близки к нулю в пределах чувствительности установки. Для образцов № 2 и 3 в области меньше 2.4 eV наблюдаются „хвосты“ значений ТКЕ на уровне $\sim 10^{-4}$. Для этих же образцов отмечается и наибольший эффект Фарадея. Значение 2.4 eV близко к энергии 2.45 eV, ниже которой эффект Керра в монокристаллических пленках ЖИГ практически отсутствует [20]. Эта энергия совпадает с краем фундаментального поглощения $Y_3Fe_5O_{12}$, выше которого коэффициент поглощения монокристаллов ЖИГ превышает значение 10^3 cm^{-1} . Отличный от нуля ТКЕ ниже 2.4 eV может указывать на присутствие магнитоактивных переходов в этой области энергетического спектра, связанных с дефектами наноструктурного ЖИГ.

В диапазоне 2–3.3 eV в $Y_3Fe_5O_{12}$ наблюдается ряд оптических переходов [2]. Наиболее интенсивный из них при 2.85 eV соответствует переходу с переносом заряда из *p*-состояний кислорода в *d*-оболочку железа (в отличие от рассматривавшихся выше внутрицентровых переходов, обусловленных расщеплением уровней ионов железа в кристаллическом поле). По другой версии этот переход связан с переносом заряда между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками $(Fe)^{3+} - [Fe]^{3+}$

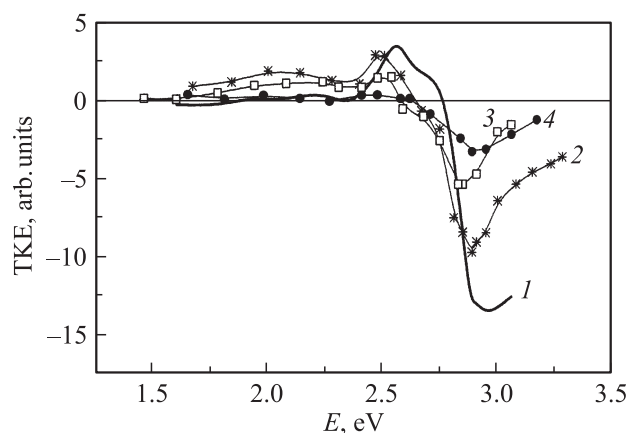


Рис. 3. Спектры экваториального эффекта Керра (ТКЕ) наноструктурных образцов ЖИГ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

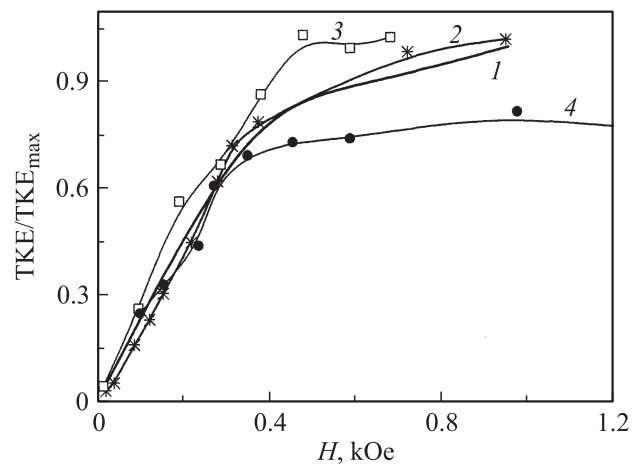


Рис. 4. Полевые зависимости относительной величины ТКЕ наноструктурных образцов ЖИГ в области экстремума 2.9 eV. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

с образованием ионов Fe^{2+} и Fe^{4+} [21]. Этой энергии соответствует пик ТКЕ с максимальной интенсивностью $\sim 1.4 \cdot 10^{-3}$ для образца № 1, которая в ~ 6 раз меньше значений ТКЕ для монокристаллических пленок ЖИГ [20]. В образцах, подвергнутых более интенсивным пластическим деформациям, величина ТКЕ падает как в области пика при 2.9 eV, так и в районе 2.5 eV. При этом наблюдается небольшое смещение пика при 2.9 eV в сторону малых энергий. Одна из причин такого поведения ТКЕ может быть связана с изменением состояния поверхности образцов nano-ЖИГ с увеличением степени деформации.

На рис. 4 представлены зависимости относительных изменений ТКЕ от величины приложенного магнитного поля. Измерения проводились в области максимальных значений ТКЕ вблизи пика при 2.9 eV. Поскольку эффект Керра пропорционален намагниченности, эти данные отражают полевые зависимости намагниченности образцов. Как видно из рис. 4, насыщение намагниченности для всех образцов достигается в полях ~ 1 kOe. В случае образца № 4, подвергнутого максимальной деформации и проявляющего признаки аморфизации, насыщение намагниченности наблюдается в более слабых полях ~ 400 Oe.

4. Заключение

В целом представленные результаты позволяют заключить, что с помощью метода кручения под давлением из порошков ЖИГ с микронным размером зерна можно получить плотные нанокерамики ЖИГ, прозрачные в ИК-области и обладающие оптическими и магнитооптическими свойствами, сопоставимыми с характеристиками монокристаллов. Результаты измерений спектров поглощения света, эффектов Фарадея и Керра указывают на высокую дефектность полученных образцов nano-ЖИГ, связанную главным образом с нарушением сте-

хиометрии и валентного состояния катионов железа. Оптические и магнитооптические свойства наноструктурных образцов железо-иттриевого граната зависят не только от размеров кристаллитов, но и от параметров технологии и дефектности образцов.

Список литературы

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. Энергоатомиздат, М. (1990). 320 с.
- [2] D.L. Wood, J.P. Remeika. *J. Appl. Phys.* **38**, 1038 (1967).
- [3] Н. Xu, Н. Yang. *Mater. Manufacturing Processes* **23**, 1 (2008).
- [4] J.W. Lee, J.H. Oh, J.C. Lee, S.C. Choi. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 2230 (2004).
- [5] X.Z. Guo, B.G. Ravi, Q.Y. Yan, R.J. Gambino, S. Sampath, J. Margolies, J.B. Parise. *Ceram. Int.* **32**, 61 (2006).
- [6] R.D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, D. Caeiro. *J. Magn. Magn. Mater.* **247**, 92 (2002).
- [7] А.А. Валеева, Б.А. Гижевский, В.П. Пилюгин, А.А. Ремпель. *ФММ* **99**, 62 (2005).
- [8] Б.А. Гижевский, В.Д. Журавлев, Р.Г. Захаров, М.И. Зиниград, Е.А. Козлов, Л.И. Леонтьев, С.В. Наумов, С.А. Петрова, В.П. Пилюгин, А.Я. Фишман, Н.М. Чеботаев. *ДАН* **405**, 489 (2005).
- [9] T.R. Hinklin, S.C. Rand, R.M. Laine. *Adv. Mater.* **20**, 1270 (2008).
- [10] Е.А. Ганьшина, М.В. Вашук, А.Н. Виноградов, А.Б. Грановский, В.С. Гущин, П.Н. Щербак, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Chong-Oh Kim, Cheol Gi Kim. *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
- [11] J. Rodrigues-Carvajal. FullProf version 3.20 (2005).
- [12] A.G. Gavriiliuk, V.V. Struzhkin, I.S. Lyubutin, M.I. Eremets, I.A. Trojan, V.V. Artemov. *Письма в ЖЭТФ* **83**, 41 (2006).
- [13] Z.V. Gareeva, R.A. Doroshenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 1 (2004).
- [14] F. Lucari, C. Mastroguseppe, E. Terrenzio, G. Tomassetti. *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 84 (1980).
- [15] Л.Ф. Верещагин, У.В. Зубова, К.И. Бурдина, Г.Л. Апарников. *ДАН СССР* **196**, 817 (1971).
- [16] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, A.A. Samokhvalov, S.V. Naumov. *Phys. Rev. B* **59**, 211 (1999).
- [17] R.J. Joseyphus, A. Narayanasamy, A.K. Nigam, R. Krishnan. *J. Magn. Magn. Mater.* **296**, 57 (2006).
- [18] Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Е.В. Мостовщикова, А.Е. Ермаков, Е.А. Козлов, М.А. Уймин, В.С. Гавико. *ЖЭТФ* **129**, 336 (2006).
- [19] Г.С. Кринчик, М.В. Четкин, *УФН* **98**, 3 (1969).
- [20] Г.С. Кринчик, Е.Е. Чепурова, И.М. Кузнецова, Н.В. Проница. *Изв. вузов. Физика* **11**, 10 (1989).
- [21] S. Witekoek, T.J.A. Popma, J. Robertson, P.F. Bongers. *Phys. Rev. B* **12**, 2777 (1975).