

## Теплоемкость перовскитоподобного соединения $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

© М.В. Горев, И.Н. Флёров, В.С. Бондарев, Ф. Сью\*, А. Геддо Леманн\*\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* CEMES-CNRS,

31055 Toulouse, France

\*\* Istituto Nazionale di Fisica della Materia (INFN) e Dipartimento di Fisica,  
090124 Monserrato (Cagliari), Italy

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2003 г.)

Выполнены измерения теплоемкости  $C_p(T)$  сложного перовскита  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  в области температур 150–370 К методом адиабатической калориметрии. Обнаружены три размытые аномалии  $C_p(T)$  при температурах  $T_d \approx 350$ ,  $T_m \approx 250$ –300 и  $T_c \approx 205$  К. Проведено разделение аномального и решеточного вкладов в теплоемкость, определено изменение энтропии. Результаты исследований обсуждаются совместно с данными о структуре и физических свойствах соединения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минпромнауки (грант № НШ-939.2003.2) и в рамках программы ОФН РАН (проект 2.2.6.1).

### Введение

Двойные перовскиты типа 1:1 с общей формулой  $\text{PbB}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+}\text{O}_3$  являются одним из классических модельных объектов для изучения сегнетоэлектриков-релаксоров. Их свойства могут значительно изменяться без изменения химического состава за счет изменения степени упорядочения ионов  $\text{B}^{3+}$  и  $\text{B}^{5+}$  по эквивалентным позициям кристаллической решетки [1,2]. Перовскиты с высокой степенью упорядочения испытывают сегнетоэлектрические или антисегнетоэлектрические фазовые переходы, а в неупорядоченном состоянии проявляют свойства, характерные для релаксоров [2]: размытие в широком интервале температур аномалии диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и существенную зависимость температуры ее максимума  $T_m$  и величины максимума  $\epsilon_m$  от частоты измерительного поля.

Соединение  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (PFT) впервые было синтезировано в виде керамики и исследовано в [3]. Установлено, что при комнатной температуре PFT имеет кубическую симметрию  $Pm\bar{3}m$ , а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  статистически распределены по положениям  $B$  решетки перовскита. Кубическая симметрия при комнатной температуре была подтверждена позднее и при рентгеновских исследованиях на монокристаллах [4].

Изменение симметрии PFT в широком температурном диапазоне исследовалось в ряде работ [5–7] рентгеновским методом на монокристаллах. Обнаружено наличие двух фазовых переходов при 270 и 220 К. Высокотемпературная фаза, стабильная при  $T > 270$  К, является параэлектрической и оптически одноосной несмотря на (псевдо)кубическую симметрию. При 350 К симметрия соединения уточнялась в пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Она характеризуется сильной анизотропией параметров тепловых колебаний кислорода и позиционным разупорядочением или сильным ангармониз-

мом теплового движения ионов свинца [6]. Промежуточная фаза ( $270 > T > 220$  К) интерпретирована как тетрагональная ( $P4mm$ ). Обнаружено, что в интервале  $220 > T > 200$  К тетрагональная фаза сосуществует с моноклинной. Ниже 200 К стабильна только моноклинная ( $Cm$ ) фаза. Такая же последовательность смены фаз, кубическая  $\rightarrow$  тетрагональная  $\rightarrow$  моноклинная, наблюдается и в изоструктурном соединении  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PFN) [8].

Две низкотемпературные искаженные фазы уточнялись методом Ритвельда по данным нейтронных и синхротронных экспериментов [5]. Искажения кубической решетки довольно малы и детектировались лишь как уширение линий на дифрактограмме, полученной при угловом разрешении, обеспечиваемом синхротронным излучением.

Низкотемпературная моноклинная фаза  $Cm$  характеризуется большими смещениями ионов свинца вдоль псевдокубической [111] оси и, таким образом, основное искажение решетки является ромбоэдрическим, несмотря на моноклинную симметрию. Роль моноклинной фазы  $Cm$ , обеспечивающей связь между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в комплексных свинец-содержащих перовскитах, широко обсуждается в последнее время [9–11].

Малые величины структурных искажений PFT и трудность корректного определения симметрии отмечались и в [12] при исследованиях методом упругого рассеяния нейтронов. Эти исследования не выявили какого-либо изменения симметрии в температурном интервале от 300 до 10 К. Полученные данные при уточнении структуры методом Ритвельда были интерпретированы в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}m$ , которая обеспечивала некоторое улучшение фактора сходимости по сравнению с кубической решеткой  $Pm\bar{3}m$  с позиционным разупорядочением ионов свинца [12].

Диэлектрические свойства PFT исследовались многократно [1,13–15]. Кроме диффузного и частотно-зависимого максимума  $\varepsilon(T)$  при  $T_m = 243$  К, типичного для релаксоров, была обнаружена небольшая особенность в поведении  $\varepsilon(T)$  при температуре  $T_{ip}$  [15], которая ниже  $T_m$  на 30–40 К. Частотная дисперсия  $\varepsilon$  выражена ниже этой температуры значительно слабее, чем при более высоких температурах [15]. Такое поведение подобно наблюдаемому в  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  при спонтанном переходе из релаксорного состояния в нормальное сегнетоэлектрическое [16].

Спонтанная поляризация в PFT исследовалась, насколько нам известно, лишь в [14] вдоль направления [100] в электрических полях до 8 кВ/см. Она существует уже при температурах выше 300 К, а при температуре жидкого азота достигает величины  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Двупреломление  $\Delta n$  в PFT наблюдалось в [17] от 20 К до температуры фазового перехода первого рода при 210 К. Выше 210 К величина  $\Delta n$  мала и при возрастании температуры достигает величин, обусловленных ростовыми дефектами [17].

Как видно из этого краткого обзора, результаты различных исследований PFT и их интерпретация разными авторами далеко не всегда согласуются друг с другом. Несмотря на достаточно многочисленные и разнообразные исследования, многие особенности поведения PFT остаются невыясненными.

В данной работе проведены исследования теплоемкости и термодинамических параметров PFT с целью получения дополнительной информации об изменениях энергетических характеристик, которые могут происходить в PFT в упругой и электрической подсистемах.

## 1. Образец и методика измерений

Калориметрические измерения были выполнены на образце, исследованном ранее методом дифракции нейтронов [5].

Кристаллы PFT были выращены из раствора исходных оксидов в расплаве  $\text{PbO}$  по методике, предложенной в [18]. Остатки расплава  $\text{PbO}$  удалялись промывкой кристаллов в 30 wt.% азотной кислоте. Образующиеся при росте кристаллы со структурой пирохлора отсортировывались вручную в поляризованном свете под микроскопом. Отобранные кристаллы PFT измельчались. Для уменьшения напряжений, вызванных размельчением, полученный порошок отжигался в течение нескольких часов при температуре около 850 К. После отжига материал был проверен рентгено-дифракционным методом, который показал, что образец свободен от посторонних фаз и имеет четкие узкие брэгговские отражения.

Измерения теплоемкости в температурном интервале 100–370 К выполнены методом адиабатической калориметрии, позволяющим получать абсолютные значения теплоемкости с высокой точностью. Образец в

виде порошка был помещен в индиевый контейнер, который герметизировался в атмосфере гелия. Гелий использовался в качестве теплообменного газа для выравнивания температуры по образцу. Масса образца составляла  $\sim 1$  г, масса контейнера — 9.8 г. Измерения проводились традиционным методом дискретных нагревов и в автоматическом режиме методом непрерывного нагрева со скоростью изменения температуры  $dT/dt \approx (2-3)10^{-1} \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . В эксперименте измерялась суммарная теплоемкость образца и контейнера. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Точность измерений суммарной теплоемкости зависит от метода нагрева и составляет — (0.1–0.5)%.

## 2. Результаты исследований

Полученная методами дискретных и непрерывных нагревов температурная зависимость теплоемкости PFT показана на рис. 1. Разброс экспериментальных точек относительно сглаживающей кривой не превышает 2%. Несколько большая, чем обычно, ошибка измерений связана с тем, что теплоемкость образца составляет лишь небольшую часть (порядка 10%) от общей теплоемкости системы контейнер–образец.

При анализе теплоемкости необходимо учитывать ангармонические вклады, которые могут приводить к различию изобарной  $C_p$  и изохорной  $C_v$  теплоемкостей. Коэффициент объемного расширения в диапазоне температур от 300 до 700 К, оцененный из данных о температурной зависимости параметра кубической ячейки, меняется от  $9 \cdot 10^{-6}$  до  $35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Данные о сжимаемости PFT, насколько нам известно, отсутствуют. Мы

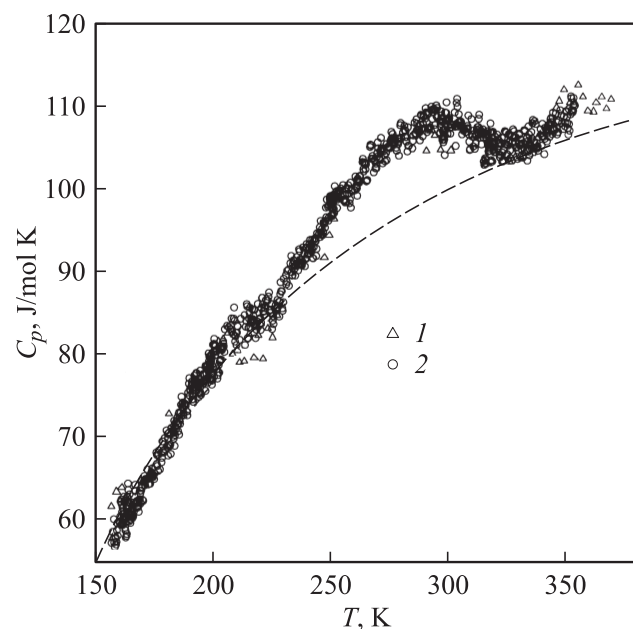
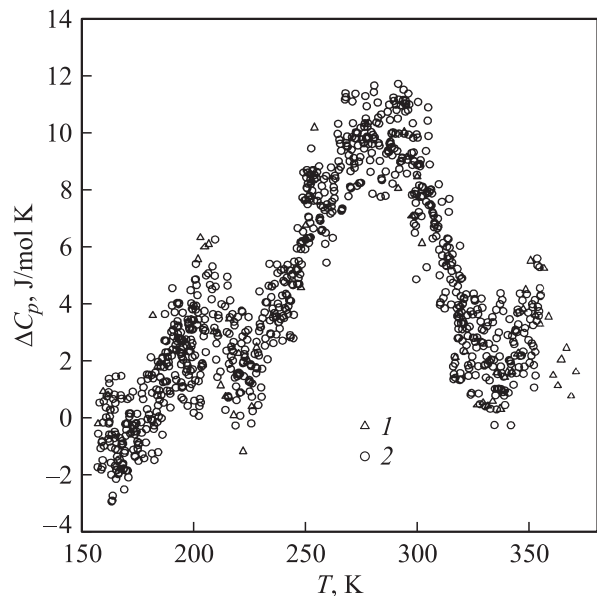
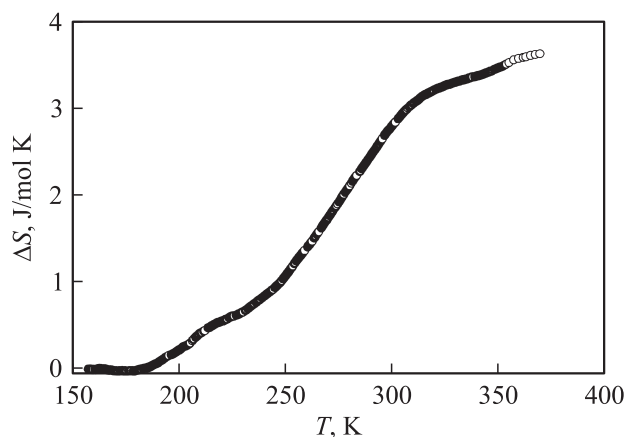


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ . 1 — дискретные нагревы, 2 — непрерывные нагревы. Штриховая линия — решеточная теплоемкость.



**Рис. 2.** Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости  $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ . 1 — дискретные нагревы, 2 — непрерывные нагревы.



**Рис. 3.** Температурная зависимость изменения энтропии  $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  в аномальной области.

воспользовались результатами работы, в которой выполнены исследования влияния давления на параметры элементарной ячейки соединения  $PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ , родственного PFT [19], величина модуля объемной сжимаемости которого составляет  $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ . С использованием приведенных выше данных был рассчитан ангармонический вклад в теплоемкость, который при температурах ниже 700 К составляет  $\leq 1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . В силу малости этой величины, которая находится в пределах ошибки экспериментальных данных, при дальнейшем анализе различие между  $C_p$  и  $C_V$  не принималось во внимание. Небольшая величина ангармонического вклада обусловлена довольно малой величиной коэффициента теплового расширения.

Выражение для решеточной теплоемкости ( $C_L$ ) можно получить из общего соотношения

$$C_L = (\partial E / \partial T) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \int d\omega G(\omega) n(\omega) \hbar \omega \right), \quad (1)$$

где  $E$  — внутренняя энергия системы,  $n(\omega)$  — функция распределения Бозе–Эйнштейна,  $G(\omega)$  — плотность колебательных состояний. Функция плотности состояний  $G(\omega)$  для кристаллов достаточно сложного состава во всем диапазоне частот, как правило, неизвестна. Поэтому возникает вопрос о возможности количественного описания температурной зависимости теплоемкости с помощью упрощенного подхода. В большинстве случаев при анализе температурной зависимости теплоемкости и разделении решеточного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая решеточную теплоемкость соединений комбинацией функций Дебая и Эйнштейна. В случае с PFT был использован именно такой подход. В интересующей нас области температур теплоемкость уже мало чувствительна к тонким деталям спектра колебаний, и проведенное нами выделение решеточного вклада вполне оправдано.

Аномальная составляющая теплоемкости  $\Delta C_p = C_p - C_L$  показана на рис. 2. Максимальная величина  $\Delta C_p$  достигает  $11 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  или  $\sim 10\%$  от решеточной теплоемкости. На зависимости  $\Delta C_p(T)$  отчетливо видны три области аномального поведения при  $T_1 \approx 350$ ,  $T_2 \approx 250-300$  и  $T_3 \approx 205 \text{ K}$ .

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как  $\Delta S(T) = \int_{100}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$ , показано на рис. 3 и составляет  $3.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

### 3. Обсуждение и выводы

Аномалии теплоемкости совпадают по температуре с аномальным поведением других свойств — структурных, магнитных, оптических, диэлектрических.

В области температур вблизи 350 К ранее обнаружены отклонения от регулярного поведения параметров решетки [4] и отклонения поведения  $\varepsilon(T)$  от закона Кюри–Вейсса [13,15]. Аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–300 К соответствует аномальному поведению диэлектрической проницаемости [13,15] и межплоскостного расстояния  $d_{222}$  [7]. Вблизи  $T_3$  обнаружены скачки двупреломления [17],  $d_{222}$  [7] и особенности в поведении  $\varepsilon(T)$  [13,15]. Увеличенный разброс экспериментальных точек в области 160–170 К связан, вероятно, с переходом PFT в антиферромагнитное состояние [14].

С одной стороны, полученные калориметрические результаты находятся в некотором согласии с данными [4–7]. Можно было бы предположить, что в PFT происходит при понижении температуры следующая последовательность структурных изменений: кубическая

параэлектрическая фаза ( $Pm\bar{3}m$ ,  $T > 350$  К) → тетрагональная антисегнетоэлектрическая ( $350 < T < 270$  К) → тетрагональная сегнетоэлектрическая ( $P4mm$ ,  $270 > T > 205$  К) → моноклинная сегнетоэлектрическая ( $Cm$ ,  $205 > T > 160$  К) → антиферромагнитная фаза ( $T < 160$  К).

С другой стороны, размытость аномалий теплоемкости, значительная дисперсия  $\varepsilon$  и ее явное релаксорное поведение [13,15] могут свидетельствовать о некоторой структурной неоднородности исследованного соединения и позволяют интерпретировать полученные данные и с других позиций.

В двойных перовскитах состава  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  катионы  $B'$  и  $B''$  могут либо занимать положения в центрах октаэдров случайным образом, либо чередоваться в соседних октаэдрах. Такое композиционное упорядочение приводит к удвоению параметров ячейки и появлению сверхструктуры. Для количественной характеристики степени композиционного упорядочения используется параметр  $s$ , который равен 1 в полностью упорядоченном состоянии и соответствует нулю в неупорядоченном. Процесс композиционного упорядочения при охлаждении происходит в результате фазового перехода и заключается в перераспределении ионов диффузионным путем [20]. Температура перехода в композиционно-упорядоченное состояние определяется различием размеров и валентностей ионов  $B'$  и  $B''$ . При низких температурах перехода неупорядоченное или частично упорядоченное состояние может сохраняться и при достаточно низких температурах, где диффузия практически невозможна.

Наличие композиционно-упорядоченных областей, статистически распределенных в неупорядоченной кристаллической матрице, отводится важная роль в современных моделях релаксоров. Такие области нанометрового масштаба были обнаружены различными методами в модельных релаксорах  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  и  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ . Экспериментальным доказательством существования таких областей в PFT могут быть обнаружение слабых сверхструктурных рефлексов при рентгенографических исследованиях кристаллов [13] и результаты исследования антиферромагнитного упорядочения [14,21]. В последнем случае значения температуры Нееля ( $T_N$  составляет 143 К для керамики, исследованной в [21], и 180 К для кристалла [14]) расположены между расчетными значениями для полностью упорядоченного и полностью разупорядоченного состояний, что интерпретируется как свидетельство частичного композиционного упорядочения ионов, так как  $T_N$  сильно зависит от числа магнитоактивных ионов в соседних ячейках [22]. Степень упорядочения существенно зависит от способа приготовления и термической истории образцов. Кроме того отмечается, что упорядочение, скорее всего, происходит локально, т.е. в кристалле присутствуют мезоскопические области с различной степенью упорядочения. Рентгеновские сверхструктурные рефлексы очень слабы из-за близости рассеиваю-

щих способностей упорядочивающихся ионов и малости упорядоченных областей, что приводит к размытию рефлексов.

Наличие упорядоченных и неупорядоченных областей и изменение их симметрии с температурой, по-видимому, могут затруднять интерпретацию структурных данных.

Композиционная неоднородность материала приводит к возникновению случайных локальных электрических полей и механических напряжений, которые играют важную роль в формировании полярных нанобластей и релаксорных свойств перовскитов [2,23]. Корреляционная длина полярных кластеров довольно мала, и макроскопическая поляризация в образце не возникает. Можно предположить, что в PFT эти полярные области появляются при температуре Бернса  $T_d \approx 350$  К. При этой же температуре диэлектрическая проницаемость начинает отклоняться от закона Кюри–Вейсса, наблюдаются аномалии в поведении параметра ячейки  $a(T)$  и теплоемкости. Причем аномальное поведение  $a(T)$  в этой области температур связывается с возникновением полярных областей и отличием от нуля среднеквадратичной поляризации [24].

Величина изменения энтропии в PFT составляет  $\sim 0.4R$  и свидетельствует о существенной роли в формировании полярных нанобластей процессов типа порядок–беспорядок, связанных как и в других свинец-содержащих перовскитах, с позиционным упорядочением ионов свинца в межоктаэдрических полостях ниже температуры Бернса. В упорядоченных областях с чередованием ионов  $Fe^{3+}$  и  $Ta^{5+}$  вдоль ребер кубической ячейки и симметрией  $Fm\bar{3}m$  при  $T > T_d$  свинец может быть разупорядочен по четырем положениям, смещенным из центра полости вдоль направлений типа  $[111]_c$ . Упорядочение его должно приводить к изменению энтропии  $\Delta S = R \ln(4)$  в случае перехода всего кристалла. Экспериментальная величина  $\Delta S$  составляет лишь  $3.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  или  $\sim 30\%$  от максимально возможного значения, что близко к объемной доле упорядоченных областей, определенной из структурных [13] и магнитных [14] исследований.

Модель релаксоров в области температур  $T < T_d$  при наличии полярных взаимодействующих нанобластей — сферическая модель случайных связей — случайных полей (SRBRF) была предложена в [25]. В модели рассматривается система взаимодействующих случайным образом реориентирующихся нанокластеров при наличии случайных электрических полей. Предполагается, что и случайные взаимодействия или связи, и случайные электрические поля имеют Гауссово распределение [25].

В случае отсутствия внешнего поля ( $E = 0$ ) система имеет два набора решений. Одно из них —  $P = 0$ ,  $q \neq 0$  — соответствует фазе без дальнего порядка или сферическому стеклу (SG), второе —  $P \neq 0$ ,  $q \neq 0$  — описывает фазу с дальним порядком или сегнетоэлектрическую фазу (FE).

При  $J_0 < \sqrt{J^2 + \Delta}$  ( $J_0$  — средняя величина взаимодействия,  $J$  — дисперсия взаимодействий,  $\Delta$  — дисперсия поля, причем среднее значение поля равно нулю) дальний порядок не возникает и система находится в состоянии сферического стекла (SG) вплоть до 0 К. Если  $\Delta = 0$ , как в магнитных спиновых стеклах, переход из параэлектрической фазы в SG-фазу возникает при  $T_f = J/k$ . Если  $\Delta \neq 0$  и  $\Delta \ll J^2$  четкий фазовый переход исчезает, однако диэлектрическая проницаемость [25] и теплоемкость [26] имеют максимум при  $T_m = T_f \approx (\sqrt{J^2 + \Delta})/k$ . При  $J_0 > \sqrt{J^2 + \Delta}$  возможны возникновение дальнего порядка и фазовый переход в неоднородную сегнетоэлектрическую фазу при  $T_c = J_0(1 - \Delta/(J_0^2 - J^2))/k < T_m$ .

Таким образом, температуры трех аномалий теплоемкости, обнаруженных в PFT, на наш взгляд, могут быть соотнесены с температурами  $T_d$  (температурой образования полярных областей),  $T_m$  (температурой максимума диэлектрической проницаемости) и  $T_c$  (температурой спонтанного перехода в сегнетоэлектрическое состояние).

## Список литературы

- [1] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, М.А. Малицкая, С.А. Богатина, Л.А. Шилкина, С.О. Лисицина. Статьи и тезисы Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“. Сочи (2001). С. 246.
- [2] E.L. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [3] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов. *ФТТ* **1**, 6, 990 (1959).
- [4] Yu. Venetsev, N.E. Skorohodov, V.V. Chechkin. *Ferroelectrics* **137**, 1, 57 (1992).
- [5] N. Lampis, Ph. Sciau, A.G. Lehmann. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 11, 2367 (2000).
- [6] A.G. Lehmann, F. Kubel, H. Schmid. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 39, 8201 (1997).
- [7] A.G. Lehmann, Ph. Sciau. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5, 1235 (1999).
- [8] W. Bonny, M. Bonin, Ph. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis. *Solid State Commun.* **102**, 347 (1997).
- [9] R. Guo, E.L. Cross, S.E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 23, 5423 (2000).
- [10] B. Noheda, J.A. Gonzalo, E.L. Cross, R. Guo, S.E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 13, 8687 (2000).
- [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, E.L. Cross. *Phys. Rev. B* **63**, 014 103 (2000).
- [12] S.A. Ivanov, S. Eriksson, N.W. Thomas, R. Tellgren, H. Rundlof. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1, 25 (2001).
- [13] И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, М.А. Малицкая, С.А. Богатина, Л.А. Шилкина. *Кристаллография* **47**, 6, 1076 (2002).
- [14] S. Nomura, H. Takabayashi, T. Nakagawa. *Jap. J. Appl. Phys.* **7**, 6, 600 (1968).
- [15] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, U. Waghmare, V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, V.A. Shuvaeva. arXiv:cond-mat 0208116 (2002).
- [16] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *Ferroelectrics* **151**, 343 (1994).

- [17] W. Brixel, J.P. Rivera, H. Schmid. *Ferroelectrics* **55**, 181 (1984).
- [18] W. Brixel, R. Boutellier, H. Schmid. *J. Cryst. Growth.* **82**, 396 (1987).
- [19] J. Roquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet, R. Astier, J.M. Leger, F. Gorelli. *Phys. Rev. B* **65**, 21, 214 102 (2002).
- [20] A.A. Bokov, I.P. Raevski. *Ferroelectrics* **144**, 147 (1993).
- [21] М.В. Плотников, К.П. Митрофанов, В.С. Шпинель, Ю.Н. Веницев. *Титанат бария*. Наука, М. (1973). С. 156.
- [22] Ю.Н. Веницев, В.В. Гагулин, В.Н. Любимов. *Сегнетомагнетики*. Наука, М. (1982). 224 с.
- [23] H. Qian, A. Bursill. *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 2007 (1996).
- [24] G.A. Samara. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 367 (2003).
- [25] R. Pirc, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **60**, 19, 13 470 (1999).
- [26] М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, Ф. Сью. *ЖЭТФ* **123**, 3, 599 (2003).