

05,07

Влияние концентрации замещающей примеси стронция на температуру магнитного упорядочения в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

© А.И. Дмитриев¹, С.В. Зайцев², М.С. Дмитриева¹

¹ Федеральное исследовательское учреждение проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 октября 2024 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2024 г.

Принята к публикации 17 декабря 2024 г.

Изучены зависимости намагниченности от температуры образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.33, 0.50, 0.67$). Для каждого определена температура Нееля T_N , при которой в них устанавливается слабый неколлинеарный ферромагнетизм. Введение замещающей примеси Sr в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приводит к понижению T_N . Антиферромагнитное упорядочение подтверждается наличием интенсивного рамановского пика двухмагнитного рассеяния при 1360 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: замещенные ортоферриты лантана, скошенный антиферромагнетизм, вакуумная термообработка.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59782.282

1. Введение

Замещенные ортоферриты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) демонстрируют интересные изменения своих физических свойств в зависимости от состава [1]. С одного края этой серии соединений при $x = 0$ находится ортоферрит лантана LaFeO_3 — антиферромагнитный изолятор с самой высокой в семействе ортоферритов температурой Нееля $T_N = 740 \text{ K}$ [1]. LaFeO_3 является перспективным функциональным материалом благодаря своим превосходным оптическим, электрическим, магнитным и химическим свойствам [2]. В частности, он является одним из немногих однофазных мультиферроидных материалов, обладающих как антиферромагнитными, так и сегнетоэлектрическими свойствами. LaFeO_3 обладает большим потенциалом для применения в компьютерных чипах, „умных“ датчиках, электронных спиновых устройствах и катализе [2]. С другого края этого семейства при $x = 1$ находится ортоферрит стронция SrFeO_3 — антиферромагнитный металл с температурой Нееля $T_N = 134 \text{ K}$ [1]. В последнем наблюдается обратимый фазовый переход из перовскитной структуры SrFeO_3 в браунмиллеритную структуру $\text{SrFeO}_{2.5}$, сопровождающийся переключением электрического сопротивления и являющийся основой для создания высокопроизводительных искусственных синапсов для нейроморфных вычислений [3]. Между „чистыми“ ортоферритами лантана и стронция находится целое семейство замещенных ортоферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с богатым разнообразием структур и многообещающих свойств. В частности, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ перспективен для практического применения в качестве

материала, поглощающего электромагнитные волны, рабочая частота которого может быть тонко подстроена в зависимости от x [4]. Замена трехвалентного иона La^{3+} на двухвалентный ион стронция Sr^{2+} может значительно изменить магнитные и электронно-транспортные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, демонстрируя различные эффекты магнитного и зарядового упорядочения [4]. Цель и новизна настоящей работы состоит в установлении зависимости температуры магнитного упорядочения в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от концентрации замещающей примеси стронция $T_N(x)$ и выявлении возможных механизмов, определяющих ее.

2. Методика и образцы

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.33, 0.50, 0.67$) синтезированы золь-гель методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении. Далее они будут обозначены как Sr33, Sr50 и Sr67. Подробности приготовления образцов, их состав и структура описаны в работах [5–7]. Образец Sr33 имеет орторомбическую структуру с параметрами решетки $a = 5.502 \text{ \AA}$, $b = 5.544 \text{ \AA}$, $c = 7.811 \text{ \AA}$ [5]. Образец Sr50 имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки $a = 5.511 \text{ \AA}$, $c = 13.437 \text{ \AA}$ в гексагональных осях ($a = 5.494 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60.20^\circ$ в ромбоэдрических осях) [6]. Образец Sr67 имеет также ромбоэдрическую структуру с параметрами решетки $a = 5.483 \text{ \AA}$, $c = 13.408 \text{ \AA}$ в гексагональных осях ($a = 5.475 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60.07^\circ$ в ромбоэдрических осях) [7].

Зависимости намагниченности от температуры $M(T)$ измерены на вибрационном магнитометре CFMS (Cryogenic Ltd, UK) в магнитном поле напряженностью 1 kOe в режиме нагрева. Перед измерениями образцы охлаждались в магнитном поле напряженностью 10 kOe.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Для возбуждения применялся лазер длиной волны 532 nm мощностью лазерного излучения ~ 3 mW. Диаметр сфокусированного микроскопическим объективом ($\times 20$) лазерного пятна на образце составлял 5 μ m. Для подавления лазерной линии перед спектрометром применялся ступенчатый фильтр с обрезанием антистоксовой области. Спектральная точность и разрешение в исследованном диапазоне частот составляли ~ 1 cm^{-1} .

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов Sr33, Sr50 и Sr67 до термообработки. Кривые, подобные изображенным на рис. 1, наблюдались ранее в замещенных ортоферритах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с антиферромагнитной структурой [8]. Спины в них выстраиваются антипараллельным образом благодаря антиферромагнитной связи между двумя соседними ионами железа через промежуточный ион кислорода. Однако, из-за небольшого отклонения спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающей в результате зигзагообразного расположения кислородных октаэдров, содержащих ионы железа, образцы проявляют неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм).

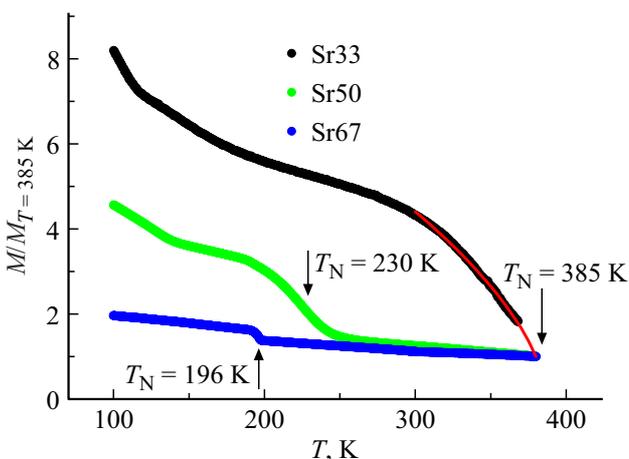


Рис. 1. Нормированные температурные зависимости намагниченности $M/M_{T=385\text{ K}}$ образцов Sr33 (черные символы), Sr50 (зеленые символы) и Sr67 (синие символы). Стрелками отмечены температуры Нееля. Красной линией показана аппроксимация области перехода в магнитоупорядоченное состояние образца Sr33.

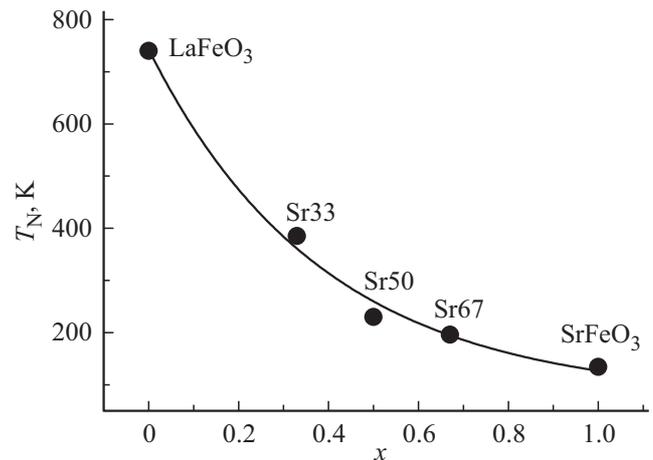


Рис. 2. Зависимость температуры Нееля T_N в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от концентрации замещающей примеси стронция x . Сплошная линия — сплайн.

На кривых $M(T)$ образцов Sr50 и Sr67 явно видны температуры Нееля $T_N = 230$ K и 196 K, соответственно (рис. 1). Значения T_N в образцах Sr50 и Sr67 определялись по экстремуму температурной зависимости производной dM/dT . На кривой $M(T)$ образца Sr33 температура Нееля T_N явно не видна, так как она превышает доступный нам диапазон температур, ограниченный значением $T = 380$ K. Поэтому она была определена методом аппроксимации кривой $M(T)$ в области перехода в магнитоупорядоченное состояние выражением $M(T) \sim (T_N - T)^\beta$. Для образца Sr33 температура Нееля T_N составила 385 K. Таким образом, видно, что с ростом x температура магнитного упорядочения соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ понижается (рис. 2).

Обсудим теперь возможные причины и механизмы влияния замещающей примеси стронция на магнитные свойства $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Температура магнитного упорядочения определяется сверхобменным взаимодействием между ионами железа $V_{\text{ex}} = \sum J_{mn}(\mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n)$ и в рамках приближения среднего поля описывается простым соотношением $T_N = zS(S+1)J_{mn}/3k_B$. За изменение обменного интеграла J_{mn} и, соответственно, температуры магнитного упорядочения может отвечать целый комплекс факторов. При замещении в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ образуются кислородные вакансии, число δ которых линейно растет с увеличением x [5–7]. Энергия обменного взаимодействия пропорциональна числу ближайших пар-соседей z (обменных связей). Кислородная вакансия в ближайшем окружении иона Fe^{3+} приводит к обрыву обменной связи, а значит к ослаблению сверхобменного взаимодействия между ионами железа и, соответственно, понижению температуры Нееля, что наблюдается в экспериментах. Однако обращает на себя внимание следующее противоречие. Вакуумная термообработка образцов приводит к дополнительному росту числа кислородных вакансий δ , а значит увеличению числа обрыванных обменных связей. Это должно было бы

приводит понижению температуры Нееля в результате термообработки, в то время как в экспериментах наблюдается совершенно противоположная ситуация [9,10]. Это говорит о том, что сверхобменное взаимодействие между ионами железа в большей степени контролируется другими факторами.

Обменный интеграл зависит от степени перекрытия волновых функций, поэтому экспоненциально убывает с ростом расстояния между ионами согласно выражению $J_{mn} \sim \exp(-\alpha|r_m - r_n|)$, т.е. с увеличением длин связей Fe–O, Fe–Fe. При замещении для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ наблюдается общая тенденция к уменьшению объема перовскитной ячейки V/z , что должно сопровождаться сокращением длины связи Fe–O d с увеличением количества стронция x [1,5–7]. Это должно было бы приводить к усилению сверхобменного взаимодействия между ионами железа и, соответственно, повышению температуры Нееля при замещении с ростом x . Однако в экспериментах наблюдается совершенно противоположная ситуация. Вариациями длин связей Fe–O, Fe–Fe также не удается объяснить эксперименты по вакуумной термообработке. Последняя приводит к росту объема перовскитной ячейки V/z , что должно сопровождаться соответствующим увеличением длины связи Fe–O d [5–7,11]. При вакуумном отжиге в кристаллической решетке происходит два взаимозависимых процесса: ион кислорода удаляется с образованием вакансии, валентное состояние ионов железа изменяется с $4+$ на $3+$. Ионы Fe^{4+} на Fe^{3+} имеют различный ионный радиус, поэтому вакуумный отжиг приводит к изменению параметров кристаллической решетки. При этом следует ожидать ослабления сверхобменного взаимодействия между ионами железа и, соответственно, понижение температуры Нееля. Опять же в экспериментах наблюдается совершенно противоположная ситуация. Это свидетельствует о том, что сверхобменное взаимодействие между ионами железа в большей степени контролируется другими факторами. Среди таковых осталось обсудить изменение угла связи Fe–O–Fe и валентного состояния ионов железа (рис. 3). Известно, что изменения в кристаллической структуре $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при замене La^{3+} на Sr^{2+} среди прочего приводят к уменьшению угла связи Fe–O–Fe β с ростом x (рис. 3) [4].

Сверхобменное взаимодействие усиливается с увеличением угла связи Fe–O–Fe β согласно выражению, $J_{mn} = A + B \cos \beta + C \cos^2 \beta$, микроскопический вывод которого был получен еще в 1970 г. для ионов с конфигурацией $3d^5$. Как видно из последнего выражения, сверхобменный интеграл J_{mn} достигает максимума при $\beta = 180^\circ$ [4]. Здесь параметры A , B и C зависят от разделения катион-лиганд. Всесторонний анализ подтвердил правильность последнего выражения для зависимости $J_{mn}(\beta)$. Второй член в нем определяется межконфигурационными $2p$ - ns возбуждениями лиганда, в то время как другие слагаемые связаны с внутриконфигурационными вкладами $2p$ - и $2s$. Позже было показано, что для $3d$ ионов в сильном кристаллическом поле

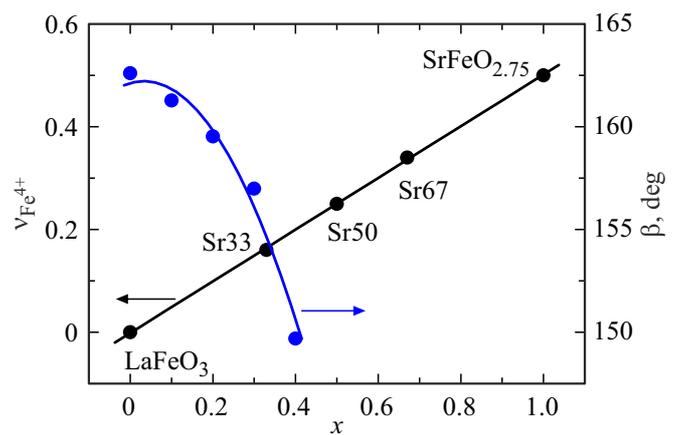


Рис. 3. Зависимости доли ионов Fe^{4+} $v\text{Fe}^{4+}$ (черные символы) и угла связи Fe–O–Fe β (синие символы) [4] от концентрации замещающей примеси стронция x [5–7].

кубических кристаллов орбитально изотропный вклад в интеграл сверхобмена для пары ионов Fe^{3+} с конфигурациями $t_{2g}^3 e_g^2$ может быть записан следующим образом: $J_{mn} = (1/25)(4J(e_g e_g) + 12J(e_g t_{2g}) + 9J(t_{2g} t_{2g}))$. Здесь J — параметры, связанные с переносом электронов на частично заполненные электронные оболочки: $J(e_g e_g) = (t_{ss} + t_{\sigma\sigma} \cos \beta)^2 / 2U$, $J(e_g t_{2g}) = t_{\sigma\pi}^2 \sin^2 \beta / 3U$, $J(t_{2g} t_{2g}) = 2t_{\pi\pi}^2 (2 - \sin^2 \beta) / 9U$, где $t_{ss}, t_{\sigma\sigma}, t_{\sigma\pi}$ — интегралы d – d переноса, U — среднее значение энергии d – d переноса (энергии корреляции). Таким образом, ионное замещение в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и рост x , уменьшая угол связи Fe–O–Fe (рис. 3), ослабляет антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие и тем самым понижает температуру Нееля в точном согласии с экспериментом. Вариациями угла связи Fe–O–Fe также можно объяснить значительное повышение температуры Нееля в результате термообработки, которая приводит к заметному возрастанию β с 166° до 174° (рис. 3) [11].

Обсудим теперь влияние вариаций валентного состояния ионов железа при ионном замещении и вакуумной термообработке $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 3) [5–7]. Доли ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} определены методом мессбауэровской спектроскопии [5–7]. Согласно теории сверхобмена Гуденафа, обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{3+} являются антиферромагнитным и более сильными, чем между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} или же Fe^{4+} и Fe^{4+} . Поэтому введение ионов Sr^{2+} в ортоферрит лантана, генерирующее ионы Fe^{4+} , ослабляет обменное взаимодействие и, соответственно, понижает температуру магнитного упорядочения. Последующая же вакуумная термообработка приводит к удалению иона кислорода с образованием вакансии, при котором валентное состояние ионов железа изменяется с $4+$ на $3+$. Это, напротив, усиливает обменное взаимодействие и, соответственно, повышает температуру магнитного упорядочения.

На рис. 4 представлены спектры КРС при комнатной температуре образцов Sr33a, Sr50a и Sr67a после

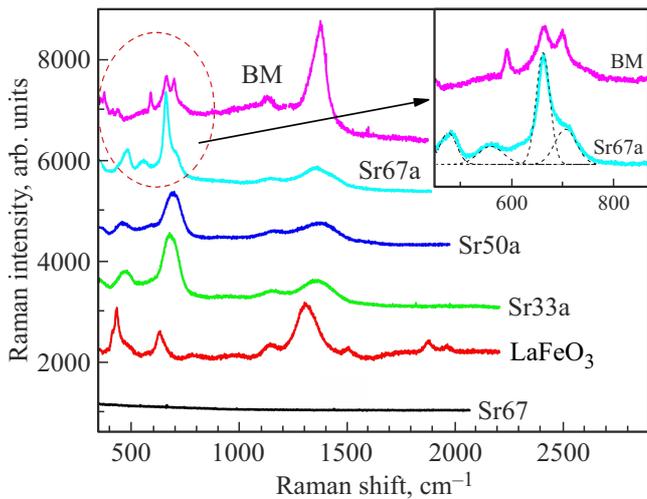


Рис. 4. Спектры КРС образцов Sr33a, Sr50a и Sr67a после термообработки, образца Sr67 до термообработки, а также незамещенного ортоферрита лантана LaFeO₃ и браунмиллеритной фазы ортоферрита стронция SrFeO_{2.5}. Спектры последовательно сдвинуты по вертикали. На вставке показаны спектры образцов SrFeO_{2.5} и Sr67a в районе наиболее сильной фоновой моды при 660–700 см⁻¹. Штриховые линии — подгонка гауссианами для Sr67a.

термообработки (10^{-3} Torr) при 650°C в течение 6 h. Для образцов Sr33, Sr50 и Sr67 до термообработки магнотные и фоновые рамановские пики отсутствуют. Для сравнения также показаны спектры КРС незамещенного ортоферрита лантана LaFeO₃ и браунмиллеритной фазы ортоферрита стронция SrFeO_{2.5}. Об антиферромагнитном типе упорядочения при комнатной температуре в образцах после термообработки свидетельствует наличие выраженного рамановского пика двухмагнотного рассеяния при 1300–1400 см⁻¹ в спектрах КРС (рис. 4) [12]. Сильная линия двухмагнотного рассеяния наблюдается в спектре незамещенного феррита лантана LaFeO₃, который имеет самую высокую температуру Нееля $T_N = 740$ K [1], а также в браунмиллеритной фазе феррита стронция SrFeO_{2.5} с $T_N = 670$ K [13].

Кроме того, при 1150 см⁻¹ в спектрах КРС присутствует интенсивная линия двухфонотного рассеяния, проявляющаяся благодаря сильной связи фоновой и спиновой систем в этих соединениях [14]. При частотах ниже 1000 см⁻¹ рамановские линии в спектрах КРС ортоферритов La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} обусловлены фоновыми колебаниями [15]. Так, наиболее сильная фоновая мода при частоте 660 см⁻¹ описывает синфазные колебания связей Fe–O в октаэдре FeO₆ — так называемая „дышащая“ мода октаэдра [15]. Существенное уширение всех линий КРС в образцах La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} по сравнению с незамещенным ортоферритом лантана LaFeO₃ естественно связать с локальным беспорядком, возникающим при замещении лантана стронцием.

На рис. 4 представлен также спектр КРС образца Sr67 до термообработки, на котором магнотные и фоновые рамановские пики отсутствуют. Отсутствие линии двухмагнотного рассеяния в этом образце свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного упорядочения при комнатной температуре, что подтверждает данные магнитометрических исследований (рис. 1). В то же время подавление фоновых мод, относящихся к колебаниям в октаэдре FeO₆, свидетельствует о значительной доле ионов Fe⁴⁺ в образцах до термообработки.

Обращает на себя внимание более сложная структура фоновой моды октаэдра FeO₆ при 660 см⁻¹ в образце Sr67a после термообработки. Для удобства она показана в увеличенном масштабе на вставке к рис. 4 вместе с двойной линией этой моды примерно одинаковой интенсивности в образце браунмиллеритной фазы SrFeO_{2.5} (при 662 см⁻¹ и 697 см⁻¹). Подгонка спектра образца Sr67a двумя гауссианами дает очень близкие значения частот составляющих: 660 см⁻¹ и 704 см⁻¹ при соотношении интенсивностей 2:1 (из подгонки их отношение составляет 2.15), в отличие от образца SrFeO_{2.5}. Такое близкое соответствие частот составляющих этой фоновой моды и разное соотношение их интенсивностей в этих двух образцах неслучайно. Дело в том, что в образце SrFeO_{2.5}, как и в замещенном ортоферрите стронция La_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-δ} после термообработки (образец Sr67a), ионы железа находятся в трехвалентном состоянии Fe³⁺, и имеют два локальных кислородных окружения: октаэдрическое Fe³⁺(O) и тетраэдрическое Fe³⁺(T). Это показали детальные исследования структурных особенностей и валентных состояний железа методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии для разных условий синтеза и термообработки образцов в работах [5–7]. При этом в образце SrFeO_{2.5} парциальная доля мессбауэровских спектров, отвечающая каждому из окружений, Fe³⁺(O) и Fe³⁺(T), составляет 44% и 50% соответственно (оставшиеся 6% отвечают примеси ромбической фазы SrFeO_{2.75}) [6]. Для образца Sr67a после термообработки соотношение октаэдрического и тетраэдрического окружений в мессбауэровских спектрах составляет 65% и 31% соответственно (4% отвечают ромбической фазе) [7]. Таким образом, данные мессбауэровской и рамановской спектроскопий по соотношению парциальных составляющих спектров находятся практически в идеальном согласии между собой. Предполагается, что октаэдрическое окружение Fe³⁺(O) отвечает фоновой моде синфазных колебаний связи Fe–O октаэдра FeO₆ с рамановской частотой 660–662 см⁻¹, а тетраэдрическое окружение Fe³⁺(T) имеет более высокую частоту колебаний ~ 700 см⁻¹.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что при температурах ниже температуры Нееля T_N в образцах La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} ($x = 0.33, 0.50, 0.67$) формируется

магнитоупорядоченное состояние по типу скошенного антиферромагнетика. Введение замещающей примеси стронция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и увеличение ее концентрации приводит к существенному понижению температуры T_N . Наблюдаемые вариации последней объясняются изменением валентного состояния ионов железа и углов связи Fe–O–Fe при замещении. Об антиферромагнитном типе упорядочения свидетельствует также наличие в спектрах КРС выраженного рамановского пика двухмагнонного рассеяния при $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Д. Седых и О.Г. Рыбченко за предоставленные образцы и стимулирующие обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Госзаданий ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (124013100858-3) и Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Blasco, B. Aznar, J. García, G. Subías, J. Herrero-Martín, J. Stankiewicz. *Phys. Rev. B* **77**, 5, 054107 (2008).
- [2] Z. Wang, R. Gao, X. Deng, G. Chen, W. Cai, C. Fu. *Ceram. Int.* **45**, 2, 1825 (2019).
- [3] L. Wang, Z. Yang, J. Wu, M.E. Bowden, W. Yang, A. Qiao, Y. Du. *npj Mater. Degrad.* **4**, 16 (2020).
- [4] L. Huang, L. Cheng, S. Pan, Y. He, C. Tian, J. Yu, H. Zhou. *Ceram. Int.* **46**, 17, 27352 (2020).
- [5] V. Sedykh, O. Rybchenko, V. Rusakov, S. Zaitsev, O. Barkalov, E. Postnova, T. Gubaidulina, D. Pchelina, V. Kulakov. *J. Phys. Chem. Solids* **171**, 111001 (2022).
- [6] V. Sedykh, V. Rusakov, O. Rybchenko, A. Gapochka, K. Gavrilicheva, O. Barkalov, S. Zaitsev, V. Kulakov. *Ceram. Int.* **49**, 15, 25640 (2023).
- [7] В.Д. Седых, О.Г. Рыбченко, Н.В. Барковский, А.И. Иванов, В.И. Кулаков. *ФТТ* **63**, 10, 1648 (2021).
- [8] M. Takano, J. Kawachi, N. Akanishi, Y. Taked. *J. Solid State Chem.* **39**, 1, 75 (1981).
- [9] А.И. Дмитриев, С.В. Зайцев, М.С. Дмитриева, О.Г. Рыбченко, В.Д. Седых. *ФТТ* **66**, 3, 386 (2024).
- [10] А.И. Дмитриев, С.В. Зайцев, М.С. Дмитриева. *ПЖТФ* **50**, 13, 24 (2024).
- [11] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, A.G. Joshi, S.K. Malik. *Phys. Rev. B* **66**, 18, 184415 (2002).
- [12] G.B. Wright. *Light Scattering Spectra of Solids*. Springer Berlin, Heidelberg (1969). 763 p.
- [13] O.I. Barkalov, S.V. Zaitsev, V.D. Sedykh. *Solid State Comm.* **354**, 1, 114912 (2022).
- [14] M.O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A.P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, V. Gopalan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 2, 022511 (2008).
- [15] M.C. Weber, M. Guennou, H.J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J.A. Moreira, J. Kreisel. *Phys. Rev. B* **94**, 21, 214103 (2016).

Редактор К.В. Емцев