

# Магнитные свойства монокристаллов $\text{Co}^{2+}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{VO}_5$ ( $x = 0.10$ ) со структурой людвигита

Ю.В. Князев<sup>1,2\*</sup>, Н.В. Казак<sup>1</sup>, О.А. Баюков<sup>1</sup>, М.С. Платунов<sup>1,2</sup>,  
Д.А. Великанов<sup>1,2</sup>, Л.Н. Безматерных<sup>1</sup>, Н.Б. Иванова<sup>1,2</sup>, С.Г. Овчинников<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660074, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва, Россия

\*) e-mail: [yuvknyazev@mail.ru](mailto:yuvknyazev@mail.ru)

Исследования монокристаллов смешанных Co-Fe людвигитов продемонстрировали близость поведения их магнитных свойств к  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , несмотря на преобладание ионов Co. В данной работе более детально изучены магнитные свойства монокристалла  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  с малым значением  $x = 0.10$ . В результате выполненных магнитометрических измерений была показана сильная магнитная анизотропия с осью лёгкого намагничивания  $b$ , также было показано, что орбитальный магнитный момент кобальта находится в замороженном состоянии. Полученная температурная зависимость величины поглощения мёссбауэровских спектров позволила определить температуру магнитного упорядочения, которая находится в согласии с результатами измерений намагниченности ( $T_C = 84$  К).

**1. Введение.** К настоящему моменту собран достаточно большой объём данных о физических свойствах монокристаллов со структурой людвигита с различным химическим составом [1–4]. Оксидобораты со структурой людвигита имеют общую формулу  $\text{M}^{2+}_2\text{M}^{3+}\text{VO}_5$ . Пространственная группа симметрии  $Pbam$ , тип кристаллической решётки – орторомбический. Кристаллическая структура людвигитов содержит 4 неэквивалентные позиции ионов металла, которые имеют октаэдрическое кислородное окружение и образуют низкомерные элементы в виде зигзагообразных стенок. Эти стенки, в свою очередь, связаны планарными  $\text{VO}_3$ -группами [5]. В настоящее время известно большое количество синтезированных людвигитов с различным катионным замещением [1–3], при этом наиболее изученными являются образцы на основе железа [6–8] и кобальта [9–11].

Магнитное упорядочение в  $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{VO}_5$  происходит в два этапа. Согласно имеющимся экспериментальным данным измерений намагниченности [6], эффекта Мёссбауэра [7] и дифракции нейтронов [8] магнитная структура  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  состоит из двух ортогональных подсистем, которые упорядочиваются независимо при температурах  $T_{M1} = 112$  К и  $T_{M2} = 70$  К. В то время как для другого гомометаллического людвигита  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ферромагнитное упорядочение наблюдалось при  $T_C = 42$  К [9, 10].

Такое резкое отличие магнитных свойств двух гомометаллических людвигитов  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  привело к интересу к смешанным Co-Fe людвигитам. В работах [12–15] были детально изучены свойства монокристаллов с соотношением ионов Co:Fe = 2:1 и 3:1. Исследования показали, что магнитные свойства этих образцов демонстрируют выраженное сходство со свойствами  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  (два магнитных перехода при температурах 70 и 115 К), и резко отличаются от свойств  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ .

В связи с этим задача дальнейшего изучения Co-Fe людвигитов заключается в поиске некоторой предельной концентрации железа в структуре, при которой Co-Fe людвигиты ещё проявляют магнитные свойства, близкие к  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ . Для ответа на этот вопрос был выполнен синтез монокристаллов с малым содержанием железа  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.0125, 0.025, 0.05, 0.10$ ). Структурные свойства этих монокристаллов при комнатной температуре были изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции и эффекта Мёссбауэра [16]. В результате было показано, что железо находится в трёхвалентном состоянии, бóльшая часть которого замещает кобальт в двух неэквивалентных

позициях 2 и 4, что характерно и для других смешанных Co-Fe людвицитов [9,15]. Для изучения магнитных свойств смешанных людвицитов с малым содержанием железа были отобраны качественные монокристаллы  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ).

**2. Образцы и методики эксперимента.** Монокристаллы людвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) выращены в Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН раствор-расплавным методом. В результате синтеза были получены монокристаллы с типичной для людвицитов игольчатой формой и длиной 3–4 мм. Результаты рентгеновской дифракции на образцах представлены в [16].

Измерения намагниченности в магнитных полях до 600 Э были проведены на монокристаллах, ориентированных относительно кристаллографических осей (рис. 1), с использованием *SQUID*-магнитометра [17] в диапазоне температур 4–250 К. Измерения проводились в режиме нагревания образцов при приложении магнитного поля в трёх направлениях. Перед проведением магнитных измерений монокристаллы были взвешены с помощью микровесов *DV 215 CD*, ориентированы, затем закреплены на подложке. Намагниченность была измерена в режимах *FC* и *ZFC*. С учётом всех погрешностей, вносимых при взвешивании, вычитании сигнала держателя при измерении и фактора размагничивания, полная погрешность определения намагниченности не превышала 5%.

Измерения эффекта Мёссбауэра были выполнены назапрессованном порошке из монокристаллов с толщиной  $\sim 8$  мг/см<sup>2</sup>. Измерения были выполнены на спектрометре МС1104-Ем в геометрии пропускания  $\gamma$ -излучения (источник  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ ) в диапазоне температур 40–290 К. Измерения при низких температурах проводились с применением криорефрижератора производства ООО «Криотрейд».

**3. Анализ данных намагниченности.** Температурные зависимости намагниченности  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) при охлаждении в магнитных полях 300 и 600 Э (*FC* кривые) и без магнитного поля (*ZFC* кривые) для кристаллографического направления *b* показаны на рис. 2а. На вставке рис. 2а приведена намагниченность в направлении *c*, которая имеет значительно меньшую величину. В направлении *a* величина намагниченности оказалась на два порядка меньше, чем для направления лёгкого намагничивания, что говорит о сильной магнитной анизотропии типа «лёгкая ось» с осью лёгкого намагничивания *b*. Стоит отметить, что анизотропия заметна и при температурах выше температуры магнитного упорядочения в парамагнитной фазе. При этом тип магнитной анизотропии и направление лёгкого намагничивания в исследуемом образце не изменяется в сравнении с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [9].

Температура магнитного упорядочения согласно магнитным данным с учётом погрешности измерений составляет  $84 \pm 4$  К. Это значение вдвое превышает температуру установления магнитного порядка в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $T_C = 42$  К) [9]. Ниже температуры 75 К наблюдается расхождение намагниченности в *FC* и *ZFC* режимах. Такое поведение характерно для гомометаллического  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  [18] и образца с замещением медью ( $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$ ) [19]. Величина намагниченности насыщения  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) вдоль направления *b* равна  $2.3 \mu_B$  (рис. 2а). Это практически вдвое больше, чем наблюдалось в аналогичных условиях в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , для которого было получено значение всего  $1.2 \mu_B$  на формульную единицу [18]. В парамагнитной области при  $T > 150$  К температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса (рис. 2б). При температуре ниже 150 К происходит отклонение зависимости обратной восприимчивости от линейного закона Кюри-Вейсса, что связано с усилением спиновых корреляций. Парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение для всех направлений, а вдоль оси лёгкого намагничивания составляет  $\theta_b = -46$  К (см. таблицу 1), в то время как для  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  она положительная и составляет  $\theta_b = 1.2$  К [9]. Такая динамика  $\theta_b$  говорит

об увеличении роли антиферромагнитных взаимодействий в кристалле, которые вызывают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в цепочках 4-2-4, где содержание железа наибольшее [16].

Значения эффективных магнитных моментов  $\mu_{\text{eff}}$   $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ), полученные в парамагнитной фазе для всех кристаллографических направлений, приведены в таблице 1. Теоретическое значение эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}^T$  было определено с учётом того, что все ионы железа в этом соединении трёхвалентные (спин  $S = 5/2$ ) и дают вклад в полный магнитный момент в соответствии со своим весом в химической формуле ( $x = 0.10$ ). Количество двухвалентных ионов кобальта (спин  $S = 3/2$ ) составляет  $2/3$  от его общего содержания в структуре, при этом содержание трёхвалентного кобальта (спин  $S = 2$ ) снижается за счёт появления железа и его количественный вклад составляет  $1/3-x$ , где  $x$  – весовая доля катионов железа. Значение  $g$ -фактора принято равным 2. Таким образом, теоретическое значение магнитного момента  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) составляет  $4.28 \mu_B$  на магнитный ион и близко к экспериментальному значению ( $4.53 \mu_B/\text{ион}$ ), что указывает на замороженное состояние орбитального момента ионов Co, как и в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

**4. Результаты измерения эффекта Мёссбауэра.** Мёссбауэровские спектры в парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях приведены на рис. 3. Исследования распределения ионов железа в людвигитах  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  с помощью эффекта Мёссбауэра при комнатной температуре подробно описаны в [16]. В работе [16] было показано, что ионы трёхвалентного железа в основном занимают неэквивалентные позиции 2 и 4. Обработка спектра, полученного в настоящей работе при комнатной температуре, подтверждает такой характер распределения ионов трёхвалентного железа. Информация о магнитном состоянии железа в людвигите была получена с помощью низкотемпературных измерений эффекта Мёссбауэра. Набор хорошей статистики спектров  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0.10$ ) связан с большими временными затратами, что объясняется малым содержанием железа в образце и, как следствие, его неоднородным окружением в решётке.

Распределение вероятностей сверхтонких полей в спектре в магнитоупорядоченном состоянии при температуре 40 К указывает на то, что спектр состоит из четырёх секстетов, однако низкое качество спектра не позволяет точно определить их параметры. Величина сверхтонкого поля на ядрах железа, согласно распределению вероятностей, находится в интервале 440–520 кЭ и превышает значения, характерные для  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  (350–480 кЭ) [15], что находит отражение и в величине эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  (таблица 1), который в  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) несколько больше, чем в  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ .

При магнитном упорядочении в спектрах наблюдается зеемановское расщепление, за счёт которого относительное поглощение становится минимальным в области малых скоростей, где величины поглощения дублета и секстета резко отличаются. Таким образом, основываясь на этом явлении, была определена температура установления магнитного упорядочения. В нашем случае температура перехода находится в области графика температурной зависимости поглощения спектров (рис. 4) с наиболее резким изменением величины относительного поглощения в спектрах наблюдается, что соответствует интервалу температур 82–98 К. В этом интервале происходит уширение линий парамагнитного дублета за счёт сверхтонкого взаимодействия магнитного момента ядра железа и его электронной оболочки. В связи с неоднородным распределением железа по образцу значение температуры магнитного упорядочения можно принять как середину указанного температурного интервала. Тогда с учётом погрешности измерений получаем  $T_C = 90 \pm 2$  К. Эта величина согласуется

с данными магнитных измерений, а небольшое расхождение можно связать с характерным временем возбуждённого состояния ядер железа в эксперименте по изучению эффекта Мёссбауэра. Мονотонный рост величины поглощения при температурах выше магнитного упорядочения связан с температурным сдвигом и ростом амплитуды упругих колебаний в образце.

**5. Обсуждение.** При замещении части катионов кобальта в  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) основная часть ионов железа занимает неэквивалентные позиции 2 и 4 [16]. Сильная связь ионов железа в этих позициях [12] приводит к увеличению антиферромагнитных взаимодействий, что отражается в изменении парамагнитной температуры Кюри. Малая концентрация ионов железа в кристаллической структуре приводит к повышению температуры упорядочения вдвое ( $T_C = 84$  К) относительно  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , при этом ферромагнитный тип упорядочения и направление лёгкого намагничивания (ось  $b$ ) сохраняется.

Эффективный магнитный момент  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) имеет величину, близкую к теоретическому значению, что подтверждает замораживание орбитального момента кобальта. Уменьшение эффективного магнитного момента с ростом концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (в ряду образцов от  $\text{Co}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{VO}_5$  к  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ ) на первый взгляд выглядит парадоксальным. На самом деле известно несколько примеров такого поведения, например, в сплавах  $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$  [20]. Такое нестандартное поведение объясняется как проявление определяющей роли взаимодействий во второй координационной сфере [21]. В людвигитах механизм влияния второй координационной сферы может быть реализован через планарные  $\text{VO}_3$ -группы. Эти группы являются связующим звеном для зигзагообразных стенок через ионы железа, находящиеся в неэквивалентных позициях 2 и 4. И влияние этого механизма может быть значительным именно при небольшом содержании допируемого сорта катионов в структуре людвигита. Так, было показано, что небольшая добавка меди приводит к заниженному магнитному моменту в  $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_5$  [19].

Ранее было отмечено треугольное расположение магнитных катионов в структуре людвигита [9,15]. Возникновение дополнительных антиферромагнитных взаимодействий за счёт  $\text{Fe}^{3+}$  при такой конфигурации магнитных ионов неизбежно приводит к увеличению уровня фрустраций в магнитной структуре. Однако, ввиду малого содержания  $\text{Fe}^{3+}$  уровень фрустраций является недостаточным для разбиения магнитной системы на две независимые магнитные подрешётки, как это наблюдается в образцах с гораздо большим содержанием ионов железа:  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$  [9] и  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  [15].

**6. Заключение.** В данной работе проведены исследования магнитных свойств монокристаллов Co-Fe людвигитов с малой концентрацией железа. Показано, что замещение уже  $x = 0.10$  части ионов кобальта железом приводит к резкому росту температуры упорядочения, но при этом сохраняется тип магнитного упорядочения, направление лёгкого намагничивания и единая магнитная структура образца. В работе также продемонстрирована возможность определения температуры магнитного упорядочения на основе анализа изменения поглощения при зеемановском расщеплении мёссбауэровских спектров.

Работа была частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 16-32-60049 мол\_а\_дк, 16-32-00206 мол\_а, 17-02-00826 а), Совета по грантам Президента РФ (НШ-7559.2016.2, СП-938.2015.5), программы УМНИК, проект СФУ М.1.2.3.

Рис. 1. Ориентированные монокристаллы людвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) относительно кристаллографических осей.

Рис. 2. (а) Температурная зависимость намагниченности  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ). (b) Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ).

Рис. 3. Спектры эффекта Мёссбауэра при температурах 290 К и 40 К  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ )

Рис. 4 Температурная зависимость величины поглощения мёссбауэровских спектров.

Таблица 1. Магнитные параметры  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) в сравнении с  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$

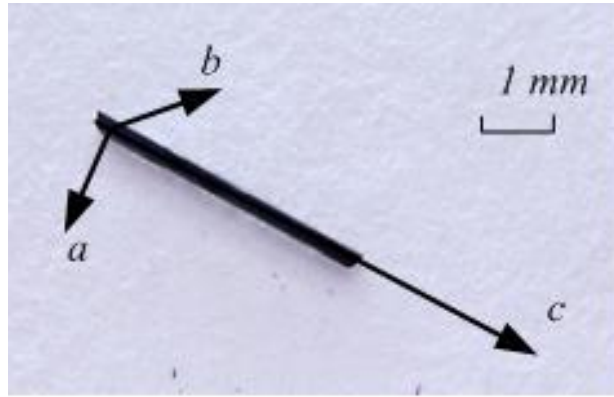


Рис. 1. Ориентированные монокристаллы лудвигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) относительно кристаллографических осей.

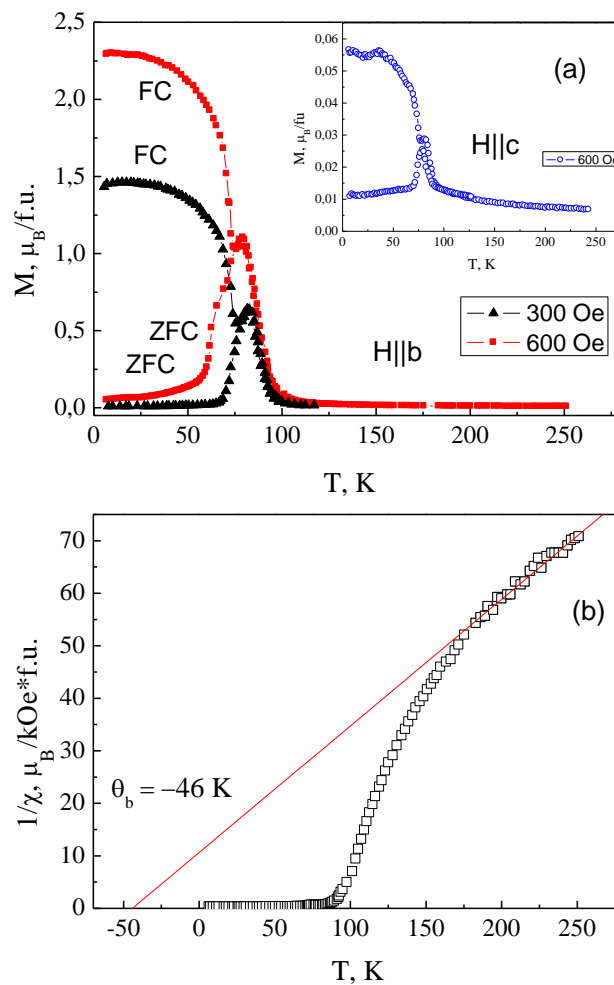


Рис. 2. (а) Температурная зависимость намагниченности  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ). (б) Температурная зависимость обратной восприимчивости  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ).

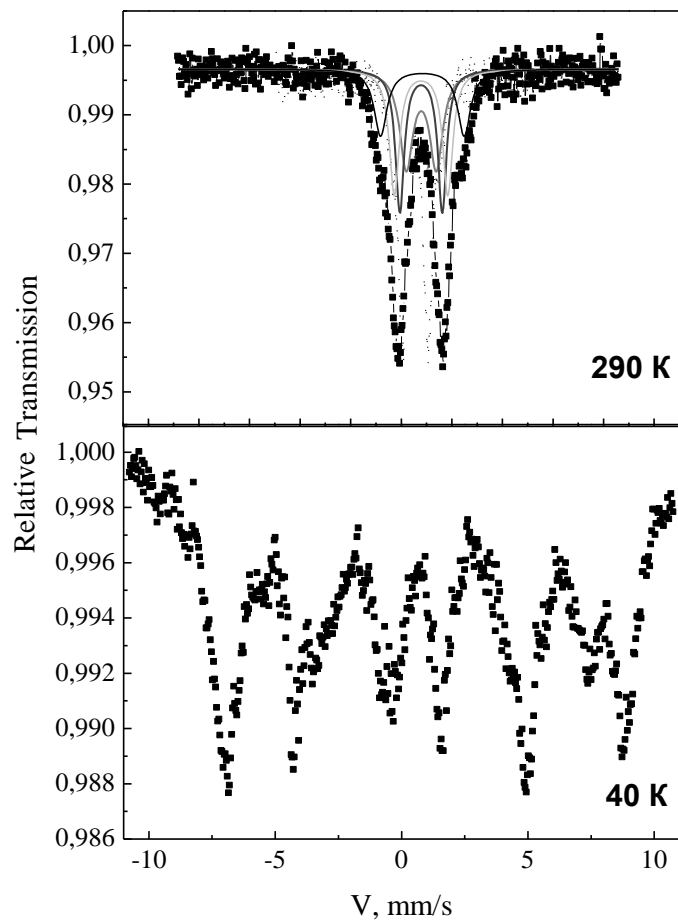


Рис. 3. Спектры эффекта Мёссбауэра при температурах 290 К и 40 К  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $x = 0.10$ )



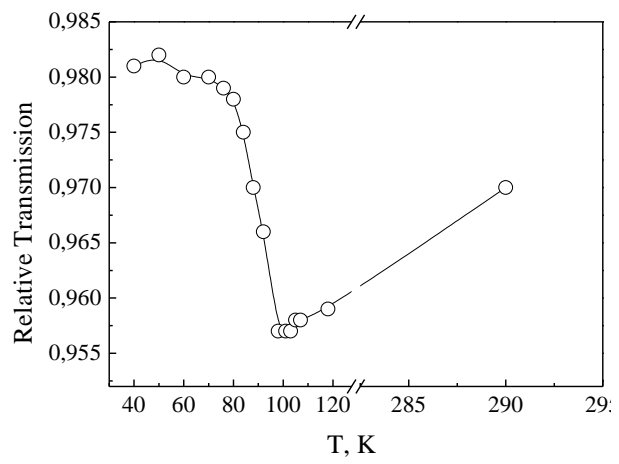


Рис. 4 Температурная зависимость величины поглощения мёсбауэровских спектров.

Таблица 1. Магнитные параметры  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $x = 0.10$ ) в сравнении с  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeBO}_5$

	Ось	$\theta$ , К	$\mu_{eff}$ , $\mu_B/\text{ион}$	$\mu_{eff}^T$ , $\mu_B/\text{ион}$	$T_C$ , $T_N$	Ссылка
$\text{Co}_3\text{BO}_5$	$b$	1.2	4.26	4.24	42	[9]
	$a, c$	-153.8	4.01			
$\text{Co}_{2.90}\text{Fe}_{0.10}\text{BO}_5$	$a$	-140	4.61	4.28	84±4	н.р.
	$b$	-46	4.53			
$\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{BO}_5$	$b$	-69	4.20	4.55	70, 115	[15]
$\text{Co}_2\text{FeBO}_5$	$b$	12.4	4.29	4.65	70, 115	[9]

**Магнитные свойства монокристаллов  $\text{Co}^{2+}_2\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{3+}\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) со структурой людовигита**

*Ю.В. Князев\*, Н.В. Казак, О.А. Баюков, М.С. Платунов,  
Д.А. Великанов, Л.Н. Безматерных, Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников*

Монокристаллы людовигита  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) выращены в Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН раствор-расплавным методом. В результате синтеза были получены монокристаллы с типичной для людовигитов игольчатой формой и длиной 3–4 мм.

В парамагнитной области при  $T > 150$  К температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса. При температуре ниже 150 К происходит отклонение зависимости обратной восприимчивости от линейного закона Кюри-Вейсса, что связано с усилением спиновых корреляций. Температура магнитного упорядочения согласно магнитным данным с учётом погрешности измерений составляет  $84 \pm 4$  К. Это значение вдвое превышает температуру установления магнитного порядка в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  ( $T_C = 42$  К).

Теоретическое значение магнитного момента  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$  ( $x = 0.10$ ) составляет  $4.28 \mu_B$  на магнитный ион и близко к экспериментальному значению ( $4.53 \mu_B/\text{ион}$ ), что указывает на замороженное состояние орбитального момента ионов  $\text{Co}$ , как и в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ ,  $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{FeVO}_5$ .

Измерения эффекта Мёссбауэра были выполнены на запрессованном порошке из монокристаллов с толщиной  $\sim 8$  мг/см<sup>2</sup>. Измерения были выполнены на спектрометре МС1104-Ем в геометрии пропускания  $\gamma$ -излучения (источник  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ ) в диапазоне температур 40–290 К. Распределение вероятностей сверхтонких полей в спектре в магнитоупорядоченном состоянии при температуре 40 К указывает на то, что спектр состоит из четырёх секстетов, однако низкое качество спектра не позволяет точно определить их параметры. Несмотря на это при магнитном упорядочении в спектрах наблюдается зеemanовское расщепление, при котором относительное поглощение становится минимальным в области малых скоростей, где величины поглощения дублета и секстета резко отличаются. Это явление позволило определить температуру магнитного упорядочения из мёссбауэровских измерений, которая с учётом погрешности измерений составляет  $T_C = 90 \pm 2$  К, что соответствует результатам по данным магнитных измерений, а небольшое расхождение можно связать с характерным временем возбуждённого состояния ядер железа в эксперименте по изучению эффекта Мёссбауэра.

Таким образом, малая концентрация ионов железа в кристаллической структуре приводит к повышению температуры упорядочения вдвое ( $T_C = 84$  К) относительно  $\text{Co}_3\text{VO}_5$ , при этом ферри-магнитный тип упорядочения и направление лёгкого намагничивания (ось  $b$ ) сохраняется.

## Литература

1. M.A. Continentino, B. Boechat, R.B. Guimaraes et al., J. Magn. Magn. Mater. **427**, 226 (2001).
2. D.C. Freitas, R.B. Guimaraes, D.R. Sanchez et al., Phys. Rev. B **81**, 024432 (2010).
3. H. Yamane, T. Kawano. J. Cryst. Soc. Jpn. **54**(2), 68 (2012).
4. G. A. Petrakovskii, L. N. Bezmaternykh, D. A. Velikanov et al., Physics of the Solid State **51**(10), 2077 (2009).
5. M. Mir, Jan Janczak, and Y. P. Mascarenhas. Journal of Applied Crystallography. **39**, 42 (2006).
6. R.B. Guimaraes, M. Mir, J.C. Fernandes et al.. Phys. Rev. B **60**, 6617 (1999).
7. J. Larrea, D.R. Sanchez, F.J. Litterstand E. M. Baggio-Saitovitch, Hyperfine Interactions **161**, 237(2005).
8. P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B **79**, 144408 (2009).
9. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, Yu. V. Knyazev et al., JETP **113**(6), 1015 (2011).
10. D. C. Freitas, M. A. Continentino, R. B. Guimarães et al., Phys. Rev B **77**, 184422(2008).
11. Cynthia P. Contreras Medrano, D. C. Freitas, D. R. Sanchez et al., Phys. Rev. B **91**, 054402 (2015).
12. N.V. Kazak, N.B. Ivanova, O.A Bayukov, et al., JMMM **323**, 521(2011).
13. E.C. dos Santos, D.C. Freitas, I. Fieret et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids **90**, 65 (2016).
14. D.C. Freitas, M.A. Continentino, R.B. et al., Phys. Rev. B **79**, 134437 (2009).
15. J. Bartolome, A. Arauzo, N.V. Kazak, et al.. Phys. Rev. B **83**, 144426 (2011).
16. Yu. V. Knyazev, N. B. Ivanova, O.A Bayukov et al., Physics of the Solid State **55**(6), 1088 (2013).
17. D.A. Velikanov, Vestnik SibSAU **2**(48), 176-181 (2013).
18. N. B. Ivanova, A. D. Vasil'ev, D. A. Velikanov et al., Physics of the Solid State **49**(4), 651 (2007).
19. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, Yu. V. Knyazev et al., Low Temperature Physics **39**, 709 (2013).
20. J. Karel, J. Juraszek, J. Minar, et al., Phys. Rev. B **91**, 144402 (2015).
21. N. G. Zamkova, V. S. Zhandun, S. G. Ovchinnikov et al., JALCOM, arxiv: 1607.02856 (2016).