

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ  $\text{FeBO}_3$  И  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$   
ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЕЛЯ

Я.П. Бирюков<sup>1</sup>, С.К. Филатов<sup>2</sup>, Ф.Г. Вагизов<sup>3</sup>, А.Л. Зинатуллин<sup>3</sup>, Р.С. Бубнова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: y.p.biryukov@gmail.com

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

<sup>3</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия

Статья поступила 28 апреля 2018 г.

$\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  являются антиферромагнетиками с  $T_N \approx 348$  и 508 К соответственно. В настоящей работе представлены результаты исследования термического расширения и фазовых переходов, протекающих в данных боратах, методами терморентгенографии и мессбауэровской спектроскопии в широком интервале температур. Параметры элементарной ячейки при различных температурах уточнены методом Ритвельда. Для обоих соединений выявлено резкое, скачкообразное изменение коэффициентов термического расширения  $\alpha$  вблизи магнитного фазового перехода антиферромагнетик—парамагнетик.

DOI: 10.26902/JSC20180833

**Ключевые слова:** бораты железа, антиферромагнетики, терморентгенография, мессбауэровская спектроскопия, термическое расширение.

ВВЕДЕНИЕ

В системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$  [1] известны два бората трехвалентного железа:  $\text{FeBO}_3$  (#34474-ICSD, тригональная сингония,  $R-3c$ , структурный тип кальцита) [2] и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  (#1910-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр.  $Ptta$ , структурный тип норбергита) [3]. Благодаря редкому сочетанию магнитных [4], магнитоакустических [5], резонансных [6], электрических и электрохимических [7] свойств, бораты железа являются объектами многочисленных исследований.  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  — антиферромагнетики с температурой Нееля  $T_N$  348 [4] и 508 К [8, 9] соответственно. В свою очередь, в настоящее время антиферромагнетики активно изучаются в связи с их потенциальным применением в спинtronике, в качестве элементов магниторезистивной памяти MRAM и некоторых других приложений [10]. Таким образом, знание термического поведения, кристаллической структуры и магнитного состояния таких материалов является необходимым как в рамках фундаментальных исследований, так и для практических приложений.

В работе [11] методом терморентгенографии было установлено необычное термическое расширение оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : начиная от температуры магнитного фазового перехода типа антиферромагнетик—парамагнетик (около 675 °C) изменяется характер температурной зависимости параметров ячейки  $a$  и  $c$ . В работе [12] впервые методом терморентгенографии нами было изучено термическое поведение  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  в диапазоне 20—900 °C, в котором был выявлен затухающий характер расширения. Недавно в работе [13] был исследован ортоборат  $\text{FeBO}_3$  в диапазоне 25—600 °C, выявлен анизотропный характер термического расширения, оценены коэффициенты термического расширения (далее —  $\alpha$ ), хотя связь анизотропии расширения с кри-

сталлическим строением не установлена и экспериментальных точек для проведения температурной зависимости параметров элементарной ячейки и расчета коэффициентов может быть недостаточно.

В настоящей работе изучена температурная зависимость параметров элементарной ячейки, вычисленная методом Ритвельда, обнаружены особенности на этих кривых для боратов  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , для обоих боратов рассчитаны значения  $\alpha$  в широком интервале температур. Методом мессбауэровской спектроскопии в диапазоне 80—800 К изучена температурная зависимость параметров спектров  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  с целью выявления возможных причин, обуславливающих такое термическое расширение. Данные двух *in situ* методов: терморентгенографии и мессбауэровской спектроскопии в широком интервале температур — дали сопоставимые между собой результаты. Магнитный фазовый переход антиферромагнетик—парамагнетик проявляется на графиках температурной зависимости параметров мессбауэровских спектров и элементарной ячейки, а также по скачку  $\alpha$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Образец состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1$  ( $\text{FeBO}_3$ ) был получен методом твердофазного синтеза из реактивов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (все — "особо чистые"). Реактив  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с целью удаления жидкой фазы (структурной воды) предварительно прокаливали в течение 3 ч при температуре 300 °C в муфельной печи LOIP LF 7/13-G1. Полученную смесь компонентов тщательно перетирали в яшмовой ступке в течение 1 ч, из полученного порошка в механическом прессе под давлением 80 кг/см<sup>2</sup> были запрессованы таблетки, которые медленно нагревались в муфельной печи от 20 до 670 °C (суммарное время выдержки при 670 °C составило 100 ч); также проводили двукратное перетирание и рентгенофазовый контроль после каждого 30 ч выдержки образца. Образец  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  для мессбауэровского эксперимента был получен ранее методом твердофазного синтеза в работе [12].

**Методы исследования.** Исследования рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex II ( $\text{CoK}_\alpha$ , геометрия на отражение, диапазон углов  $2\theta$  от 5 до 70°, шаг 0.02°). Проба была приготовлена из гексановой суспензии. Для определения фазового состава использовали программный комплекс PDXL (Rigaku) и базу данных PDF-2016 (ICDD). Получившийся образец состава  $\text{FeBO}_3$  содержал 7 % примесной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (уточнено методом Ритвельда).

Терморентгенографическую съемку образца  $\text{FeBO}_3$  выполняли с использованием дифрактометра Rigaku Utima IV с термоприставкой для работы на воздухе со следующими параметрами:  $\text{CoK}_\alpha$ , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA, интервал температур 20—900 °C, шаг 5 °C в диапазоне 50—120 °C, далее — 30 °C,  $2\theta = 10—90^\circ$ . Обработку экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, их аппроксимация в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения выполняли с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [14].

Мессбауэровские исследования образца  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  были проведены на спектрометре фирмы WissEl в геометрии пропускания. Спектрометр работал в режиме постоянного ускорения. Использовали источник  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  с активностью 50 мКи (ЗАО "РИТВЕРЦ", С-Петербург"). Исследования проводили в диапазоне температур 80—800 К. Скоростная шкала спектрометра была откалибрована относительно спектра тонкой фольги металлического железа при комнатной температуре. Экспериментальные данные были обработаны на программе UnivemMS (Южный федеральный университет) как сумма линий лоренцевой формы. Значения изомерных сдвигов определены относительно центра тяжести мессбауэровского спектра  $\alpha\text{-Fe}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Терморентгенография  $\text{FeBO}_3$ .** На 3D изображении рентгенограмм (рис. 1) можно видеть, что с ростом температуры интенсивности пиков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  начинают увеличиваться, примерно

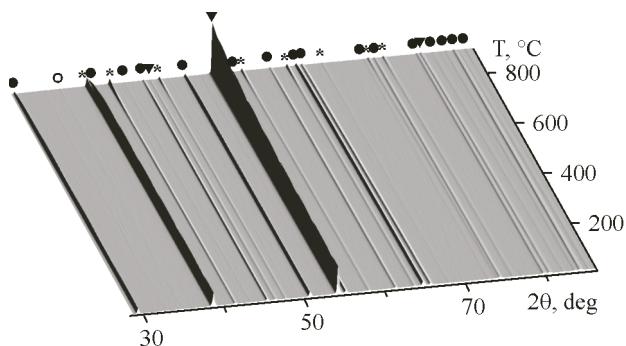


Рис. 1. 3D изображение рентгенограмм  $\text{FeBO}_3$  ( $\text{FeBO}_3$  указан закрашенными кружками,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — звездочками,  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$  — полыми кружками, Pt (материал подложки) — закрашенными треугольниками)

с  $630^\circ\text{C}$  появляются новые пики  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , примерно с  $810^\circ\text{C}$  появляются пики  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , которые остаются при последующем охлаждении до комнатной температуры.

На графике зависимости параметров

гексагональной ячейки от температуры (рис. 2a), можно наблюдать резкое изменение параметра  $c$  и слабое изменение параметра  $a$ , что говорит о резко анизотропном расширении структуры, характерном для соединений структурного типа кальцита.

Из рис. 2b можно видеть, что температурные зависимости изменяют свой характер вблизи  $80^\circ\text{C}$ , поэтому их целесообразно описывать, разделив на два интервала —  $20—80$  и  $80—780^\circ\text{C}$ .

Таким образом, параметр  $a$  был аппроксимирован полиномом второй степени в интервале температур  $20—80^\circ\text{C}$  и прямой линией в интервале  $80—780^\circ\text{C}$ , параметр  $c$  и объем ячейки  $V$  были аппроксимированы полиномами второй степени в интервалах  $20—80$  и  $80—780^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} a &= 4.619 + 0.011 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.163 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ \AA} \quad (20—80^\circ\text{C}), \\ &4.619 + 0.026 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ \AA} \quad (80—780^\circ\text{C}), \\ c &= 14.468 + 0.093 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.121 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ \AA} \quad (20—80^\circ\text{C}), \\ &14.469 + 0.183 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.031 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ \AA} \quad (80—780^\circ\text{C}), \\ V &= 267.44 + 3.01 \cdot 10^{-3} \cdot T + 39.01 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ \AA}^3 \quad (20—80^\circ\text{C}), \\ &267.47 + 5.92 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.20 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ \AA}^3 \quad (80—780^\circ\text{C}). \end{aligned}$$

Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах, вычисленные по указанным выше полиномам, приведены в табл. 1.

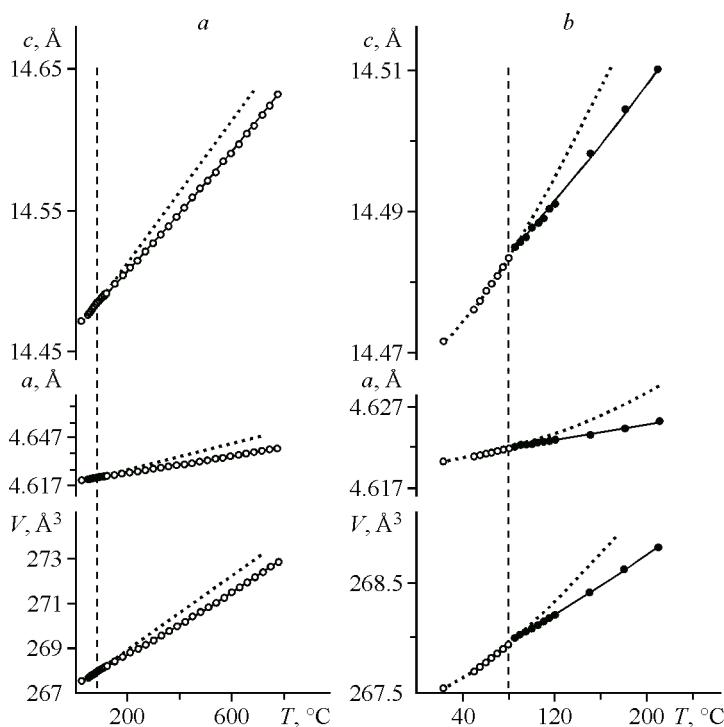


Рис. 2. Изменение параметров гексагональной ячейки  $\text{FeBO}_3$  во всем интервале температур исследования (a); то же в увеличенном масштабе (b) (вертикальной штриховой линией указана температура  $80^\circ\text{C}$ , пунктирными линиями на зависимостях показано теоретическое продолжение кривых аппроксимации параметров ячейки)

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения  $\text{FeBO}_3$   
при некоторых температурах

Коэффициент $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$			
	20	80	300	700
$\alpha_a = \alpha_b$	4.1(4)	7.9(5)	5.6(4)	5.6(4)
$\alpha_c$	10.3(7)	18.8(8)	13.9(5)	15.5(1)
$\alpha_V$	18.4(9)	34.7(9)	25.1(7)	26.8(1)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	2.5	2.4	2.5	2.7

**Связь термического расширения  $\text{FeBO}_3$  с его кристаллическим строением.** Кристаллическая структура  $\text{FeBO}_3$  структурного типа кальцита была расшифрована и уточнена в работе [2]. Она состоит из связанных между собой по вершинам через общие атомы кислорода октаэдров  $\text{FeO}_6$  и изолированных друг от друга треугольников  $\text{BO}_3$ . Средняя длина связи в треугольниках  $\langle \text{B—O} \rangle$  1,38 Å, в октаэдрах  $\langle \text{Fe—O} \rangle$  2,02 Å. Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [15].

Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси  $c$  ( $\alpha_c = 10.3(7) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  при 20 °C), т.е. перпендикулярно плоскости изолированных треугольников  $\text{BO}_3$ , минимальное — в плоскости  $ab$  ( $\alpha_a = 4.1(4) \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  при 20 °C), в которой лежат треугольники  $\text{BO}_3$ , что согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов [16]. Сопоставление кристаллического строения с фигурами коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведено на рис. 3.

**Исследование  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  методами терморентгенографии и мессбауэровской спектроскопии в широком интервале температур. Терморентгенография.** В [12] нами было исследовано термическое поведение  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  в интервале 20—900 °C. Выявлен затухающий с ростом температуры характер термического расширения. С целью установления точки перегиба на графиках температурной зависимости параметров ячейки экспериментальные данные работы [12] были рассчитаны в программном комплексе Rietveld To Tensor [14], с помощью которого представляется возможным провести уточнение структурных данных, в частности, параметров ячейки в широком интервале температур используя метод Ритвельда. Как видно из рис. 4, точка перегиба получилась близкой к 240 °C.

Аппроксимация температурных зависимостей параметров ячейки  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , как и в случае с  $\text{FeBO}_3$ , требует их разделения на два интервала. Параметры  $a$  и  $b$  были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 20—240 °C и прямыми линиями для 240—870 °C, параметр  $c$  был аппроксимирован полиномами второй степени в интервалах температур 20—240 и 240—870 °C, объем  $V$  — полиномом второй степени (20—240 °C) и прямой линией (240—870 °C):

$$\begin{aligned} a &= 10.036 + 0.094 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.174 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ Å (20—240 °C)}, \\ &10.039 + 0.124 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ Å (240—870 °C)}, \\ b &= 8.525 + 0.052 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.171 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ Å (20—240 °C)}, \\ &8.527 + 0.086 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ Å (240—870 °C)}, \\ c &= 4.461 + 0.028 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.042 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ Å (20—240 °C)}, \end{aligned}$$

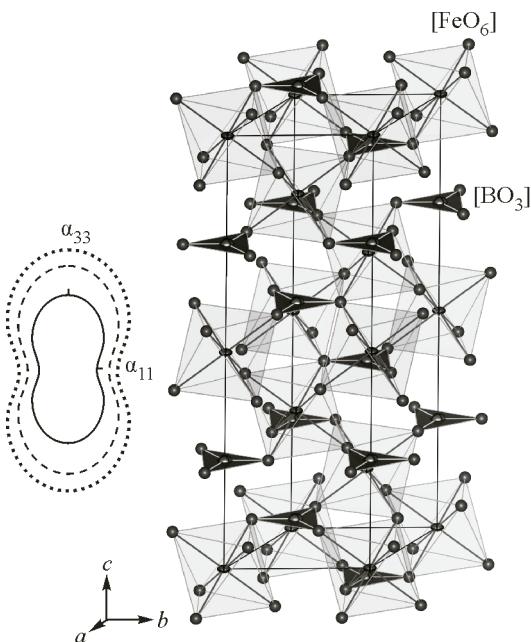
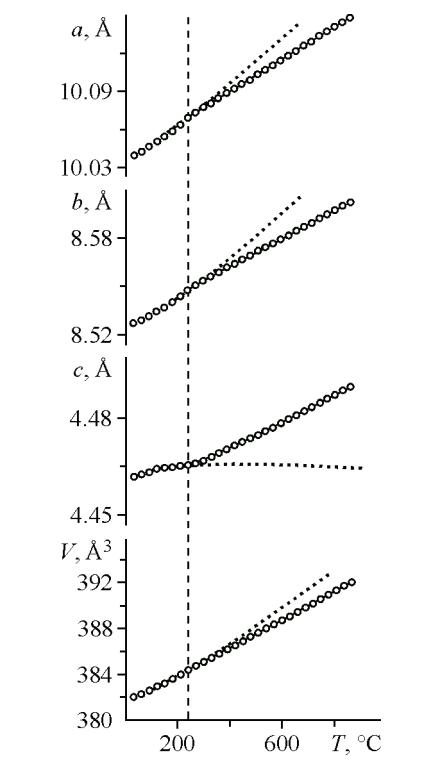
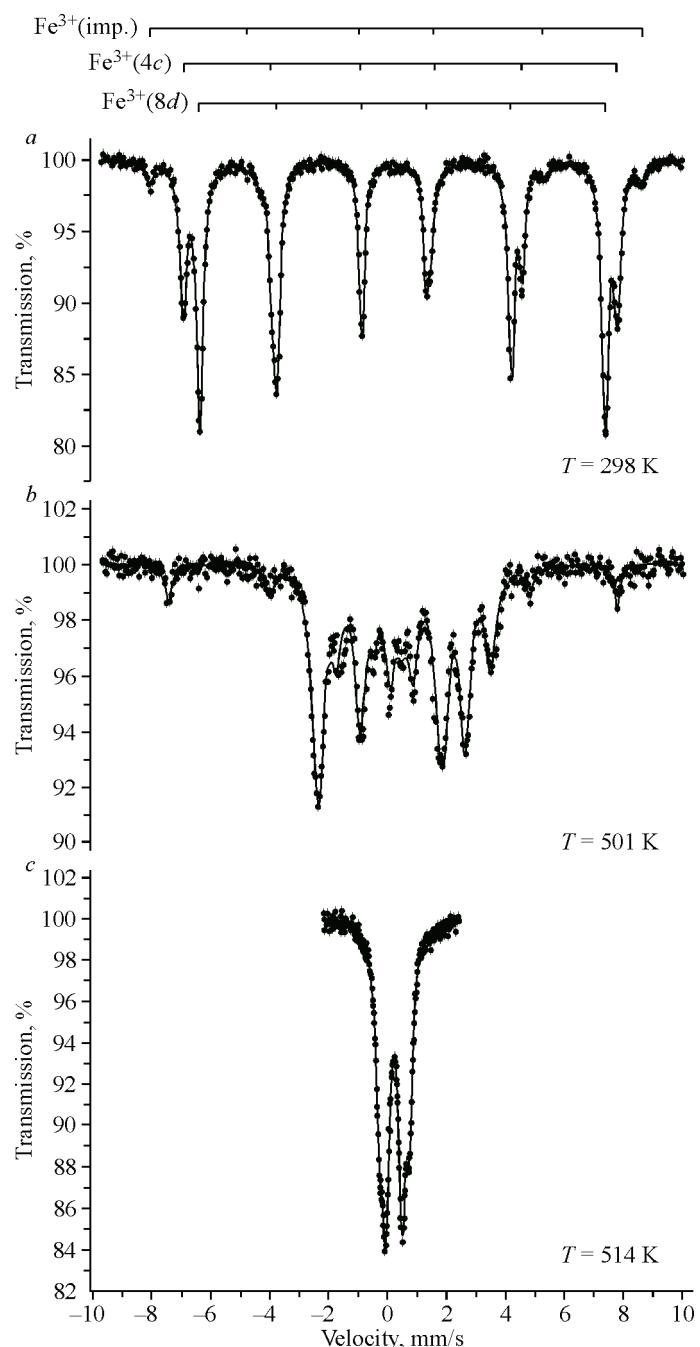


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\text{FeBO}_3$  в проекции на плоскость  $bc$  и фигуры коэффициентов термического расширения (20 °C — сплошная линия, 80 °C — пунктирная линия, 700 °C — штриховая линия)



*Рис. 4 (слева).* Температурная зависимость параметров ромбической ячейки  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  (вертикальной штриховой линией указан температура  $240$  °C, пунктирной линией на графиках показано теоретическое продолжение кривой аппроксимации параметров ячейки в полном интервале температур)



*Рис. 5 (справа).* Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  при некоторых температурах:  $298$  (a),  $501$  (b) и  $514$  K (c)

$$4.457 + 0.030 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.009 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{\AA} \quad (240-870 \text{ °C}),$$

$$V = 381.75 + 8.37 \cdot 10^{-3} \cdot T + 11.00 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{\AA}^3 \quad (20-240 \text{ °C}),$$

$$V = 381.43 + 12.18 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{\AA}^3 \quad (240-870 \text{ °C}).$$

Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах, вычисленные по указанным выше полиномам, приведены в табл. 2.

**Мессбауэровская спектроскопия.** Мессбауэровские спектры при температурах  $278$ ,  $501$  и  $514$  K представлены на рис. 5. Из рис. 5a, можно видеть, что при  $T = 298$  K наблюдаются два секстета, относящиеся к атомам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении (позиции  $4c$  и  $8d$ ) [17] и один секстет малой интенсивности (относительная площадь  $4\%$ ), отнесенный к примесному  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который упоминался ранее. При увеличении температуры наблюдается заметное умень-

шение значений сверхтонкого магнитного поля для первых двух секстетов, тогда как третий секстет изменяется незначительно (см. рис. 5b). Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу двух секстетов в дублеты (см. рис. 5c), что характерно для магнитного фазового перехода антиферромагнетик—парамагнетик [19].

Температурные зависимости сверхтонких параметров компонент спектра представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6a, сверхтонкое магнитное поле на резонансных ядрах железа в обеих структурных позициях убывает с ростом температуры и полностью исчезает, начиная с критической температуры  $T_N$ . Экспериментальная зависимость сверхтонкого магнитного поля от температуры была аппроксимиро-

Таблица 2  
Коэффициенты термического расширения  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$   
при некоторых температурах

Коэффициент $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$			
	20	240	500	800
$\alpha_a$	10.4(5)	17.7(5)	12.4(3)	12.3(3)
$\alpha_b$	7.4(3)	15.7(3)	10.1(4)	10.1(4)
$\alpha_c$	5.6(1)	2.2(1)	8.8(5)	9.9(1)
$\alpha_V$	23.4(2)	35.6(2)	31.3(7)	32.3(1)
$\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$	1.9	8.1	1.5	1.2

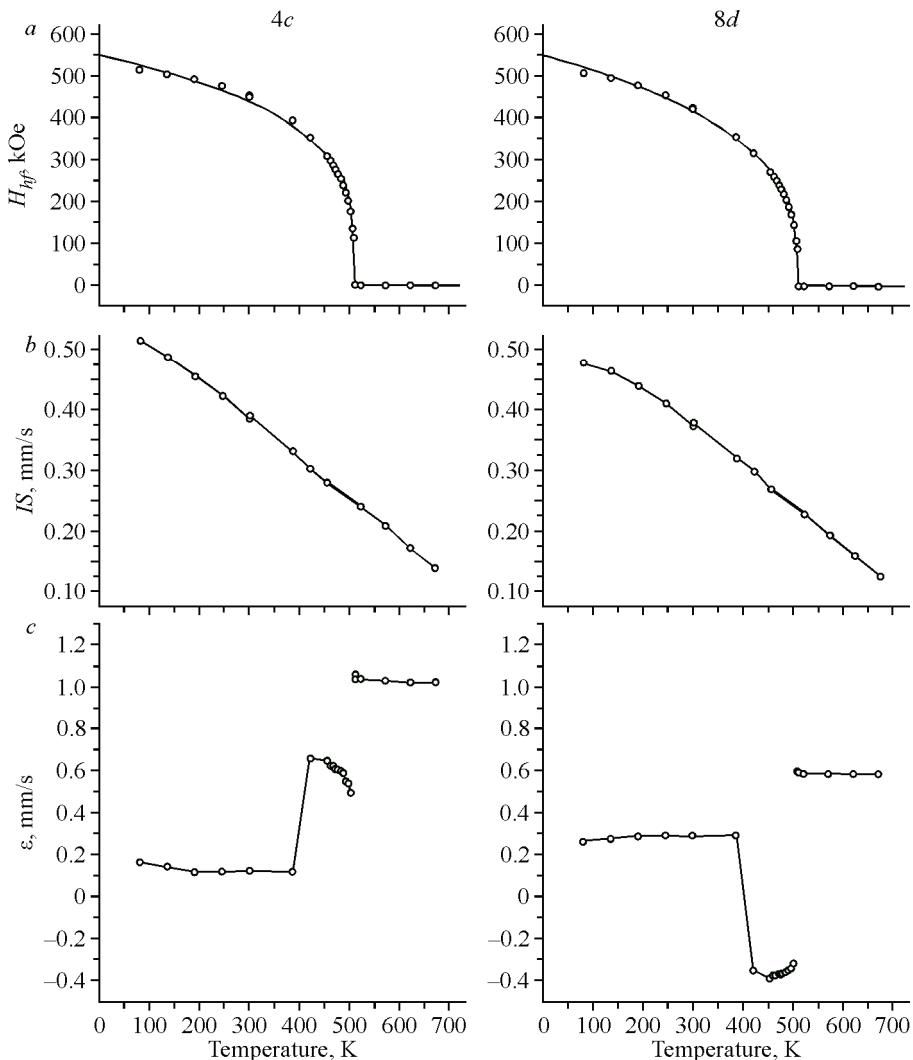


Рис. 6. Температурные зависимости сверхтонких параметров мессбауэровских спектров  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  для двух компонент, соответствующих структурным позициям железа 4c и 8d:  
сверхтонкое магнитное поле  $H_{hf}$  (a), изомерный сдвиг  $IS$  (b) и квадрупольный сдвиг  $\varepsilon$  (c)

вана степенной функцией вида:

$$H_{hf}(T) = H_{hf}^0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^b,$$

где  $H_{hf}(T)$  — сверхтонкое магнитное поле при температуре  $T$ ;  $H_{hf}^0$  — сверхтонкое магнитное поле при температуре 0 К;  $T_C$  — критическая температура, в случае антиферромагнетиков — температура Нееля;  $b$  — показатель степени, являющийся критическим индексом. Было определено, что в случае нашей системы критическая температура составляет 510 К для обеих позиций, что коррелирует с литературными данными [9]. Критический индекс для позиции  $4c$  составляет  $b = 0.26$ , а для  $8d$  —  $b = 0.32$ , что также близко к сообщенным ранее результатам [18].

Значения изомерного сдвига показывают монотонное уменьшение с ростом температуры (см. рис. 6б). Такое уменьшение связано с проявлением эффекта Доплера второго порядка [19]. Отсутствие каких-либо особенностей на этом графике является свидетельством того, что не наблюдаются фазовые переходы первого порядка.

Квадрупольный сдвиг  $\varepsilon$ , определяемый как  $\varepsilon = \Delta_{12} - \Delta_{56}$ , где  $\Delta_{12}$  и  $\Delta_{56}$  — расщепления между линиями сектета 1, 2 и 5, 6 соответственно, напротив, демонстрирует значительные изменения при температурах примерно 400 и 510 К. Вторая совпадает с температурой фазового перехода, определенной через температурную зависимость сверхтонкого магнитного поля. Однако в районе 400 К не были обнаружены какие-либо особенности в температурных зависимостях изомерного сдвига и сверхтонкого магнитного поля. Такое изменение квадрупольного сдвига можно объяснить спин-переориентационным переходом, в результате которого меняются не абсолютные значения градиента электрического поля или внутреннего магнитного поля, а изменяется угол между ними. О наблюдении спин-переориентационного перехода в монокристаллическом  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  сообщалось в работе [9].

**Скачкообразное изменение коэффициентов термического расширения вблизи температуры Нееля.** На рис. 7 представлены рассчитанные для  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  коэффициенты термического расширения  $\alpha$  в зависимости от температуры. Можно видеть, что вблизи магнитного фазового перехода коэффициенты термического расширения изменяются резко, что согласуется с теоретическими аспектами термодинамики о скачкообразном изменении производных второго порядка в случае протекания подобных фазовых переходов антиферромагнетик—парамагнетик [20, 21].

## ВЫВОДЫ

В работе установлено, что вблизи температуры Нееля в двух боратах трехвалентного железа  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  магнитный фазовый переход антиферромагнетик—парамагнетик сопровож-

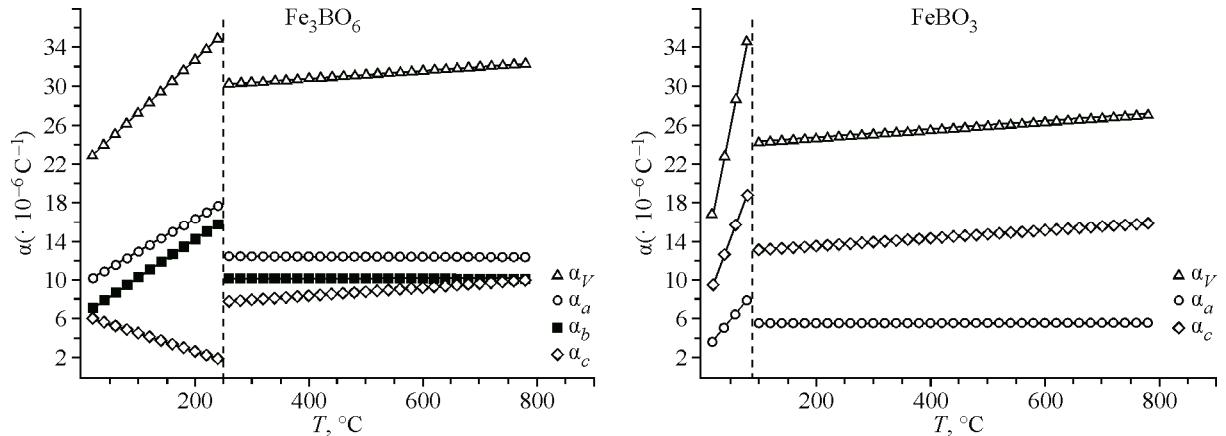


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения  $\alpha$   $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  и  $\text{FeBO}_3$

дается резким скачком коэффициентов термического расширения  $\alpha$ . Температуры перехода в поликристаллических образцах  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , установленные по данным мессбауэровской спектроскопии, достаточно близки к температуре (точке перегиба), установленной по данным терморентгенографии. Мы предполагаем, что вклад в подобный характер термического расширения в исследуемых боратах может быть одновременно обусловлен как физическими (влиянием магнитного упорядочения в структуре при протекании магнитного фазового перехода, возможным влиянием магнитострикции), так и кристаллохимическими факторами (возможным изменением длин связей Fe—O с повышением температуры, углов между железокислородными полиздрами).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00644. Рентгенография проводилась в ресурсном центре СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".

Авторы признательны к г.-м.н., доценту М.Г. Кржижановской за терморентгенографическую съемку. Ф.Г. Вагизов и А.Л. Зиннатуллин благодарят Программу повышения конкурентоспособности КФУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Makram, L. Touron, J. Loriers. *J. Crystal Growth.*, **1972**, 13/14, 585–587.
2. R. Diehl. *Solid State Commun.*, **1975**, 17, 743–745.
3. J.G. White, A. Miller, R.E. Nielsen. *Acta Crystallogr.*, **1965**, 19(1), 1060–1061.
4. B.Yu. Sokolov. *Techn. Phys.*, **2006**, 51, 589–594.
5. V.D. Buchel'nikov, N.K. Dan'shin, D.M. Dolgushin, A.I. Izotov, V.G. Shavrov, L.T. Tsymbal, T. Takagi. *Phys. Solid State.*, **2005**, 47(10), 1886–1891.
6. V. Potapkin, A.I. Chumakov, G.V. Smirnov, J.P. Celse, R. Rüffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky. *J. Synchrotron Radiat.*, **2012**, 19, 559–569.
7. J. Tian, B. Wang, F. Zhao, X. Ma, Y. Liu, H.K. Liu, Z. Huang. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4698–4701.
8. R. Wolfe, R.D. Pierce, M. Eibschütz, J.W. Nielsen. *Solid State Commun.*, **1969**, 7, 949–952.
9. S. Nakamura, T. Mitsui, K. Fujiwara, N. Ikeda, M. Kurokuzu, S. Shimomura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2017**, 86, 084701-1–084701-5.
10. T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, J. Wunderlich. *Nature Nanotechn.* **2016**, 11, 231–241.
11. T. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1965**, 38(11), 2008–2009.
12. Ya.P. Biryukov, R.S. Bubnova, S.K. Filatov, A.G. Goncharov. *Glass Phys. Chem.*, **2016**, 42(2), 202–206.
13. A. Zamkovskaya, E. Maksimova, I. Nauhatsky, M. Shapoval. *IOP Conf. Series: J. Phys.*, **2017**, 929, 012030.
14. R.S. Bubnova, V.A. Firsova, S.K. Filatov, S.N. Volkov. *Glass Phys. Chem.*, **2018**, 44(1), 33–40.
15. K. Momma, F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272–1276.
16. R.S. Bubnova, S.K. Filatov. *Zeitschrift Kristallographie*, **2013**, 228, 395–428.
17. R. Diehl, G. Brandt. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1975**, 31, 1662–1665.
18. M. Vithal, R. Jagannathan, N. Ravi. *Bull. Mater. Sci.*, **1984**, 6(1), 33–37.
19. Г. Вейртхейм. Эффект Мессбауэра. М.: Изд-во Мир, **1966**.
20. P. Ehrenfest. *Proceed. Royal Acad. Amsterdam*, **1933**, 36, 153–157.
21. П. Эткинс. Физическая химия. М.: Изд-во Мир, **1980**.