

05,11

Неоднородное парамагнитное состояние в нестехиометрических манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 октября 2015 г.)

Исследованы магнитные свойства системы нестехиометрических составов лантановых манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ в области температур $80 < T < 650$ К. Температура Кюри T_C немонотонно изменяется при увеличении числа ионов Mn^{4+} . В парамагнитной области независимо от симметрии решетки присутствуют изолированные ионы Mn и магнитные поляроны, которые могут сохраняться до $T \leq 4T_C$. Температурные зависимости восприимчивости в области $T_C < T < T_{\text{pol}}$ имеют нелинейный вид и могут быть описаны законом Кюри с зависящей от T постоянной Кюри C . Получен образец на границе структурного перехода $O' \rightarrow O$, в котором наличие спонтанной намагниченности при $T \leq 1.6T_C$ связывается с коррелированными поляронами, образованными за счет двойного обмена в цепочках антиферромагнитной фазы E -типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке программы УрО РАН (проект № 15-9-2-4).

1. Введение

В перовскитоподобных манганитах структурные, зарядовые и электронные неоднородности играют важную роль в проявлении необычных магнитных и электронных свойств. Стехиометрический состав LaMnO_3 имеет орторомбическую симметрию решетки $Pnma$ и антиферромагнитное (AF) упорядочение A -типа с температурой Нееля $T_N \approx 140$ К. В нестехиометрических составах появление намагниченности обусловлено ферромагнитными (FM) взаимодействиями $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$. Присутствие локальных FM-областей в AF-матрице подтверждено экспериментальными данными [1]. LaMnO_3 является модельным материалом для изучения магнитных взаимодействий в соединениях со смешанной валентностью магнитных ионов. Появление ионов Mn^{4+} в нестехиометрических составах связано с вакансиями в катионных подрешетках [2,3]. Химический состав можно представить в виде $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$. При малых концентрациях ионов Mn^{4+} (менее 25% от общего числа Mn-ионов) нестехиометрические составы обычно записывают в виде $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. Манганиты имеют широкую область гомогенности, поэтому метод получения и условия термообработки влияют на химический состав, симметрию кристаллической решетки и температуру магнитного упорядочения. Избыток кислорода и понижение температуры дополнительного отжига способствуют изменению кристаллической структуры от орторомбической до ромбоэдрической и появлению ферромагнетизма за счет сверхобмена или двойного обмена $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ [4–7].

Для объяснения физических свойств манганитов во всех моделях рассматривается присутствие электронных и структурных корреляций ограниченных размеров. Да-

готто [8] предложил новую температурную шкалу для магнитных свойств, согласно которой $T_C < T^* < T_{\text{pol}}$. Выше температуры T_{pol} манганиты находятся в однородном парамагнитном состоянии. При понижении T вблизи Mn^{4+} могут возникнуть некоррелированные (парамагнитные) поляроны с повышенным магнитным моментом. В орторомбических O' -образцах ($a < b/2 < c$) ниже T^* могут появиться коррелированные ферромагнитные поляроны [8,9].

В литературе имеется ограниченное число работ, посвященных магнитным свойствам нестехиометрических образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в области температур $T > 300$ К [10,11]. Основное внимание уделяется взаимосвязи между симметрией решетки и температурой Кюри T_C . Однако данные по магнитной восприимчивости в области высоких температур могут дать информацию о новой температурной шкале, концентрации магнитных ионов и их магнитном моменте.

Интерес к изучению свойств нестехиометрических составов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ связан также с тем, что наряду с непроводящей AF-фазой A -типа может присутствовать новая AF-фаза E -типа, аналогичная CE -фазе в легированных $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [12]. E -фаза состоит из зигзагообразных цепочек t_{2g} -спинов, упорядоченных ферромагнитно вдоль цепочек и антипараллельно в перпендикулярном направлении. Непроводящее состояние $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при всех температурах вызвано тем, что e_g -электроны двигаются вдоль зигзаг-цепочек, не перескакивая на соседние FM-цепочки.

Целью настоящей работы является выяснение температурной области сохранения неоднородного парамагнитного состояния в системе $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$, а также получение орторомбического образца, который выше T_C обладает спонтанным магнитным моментом.

Таблица 1. Условия термообработки и параметры элементарной ячейки $LaMnO_{3+\delta}$

Номер образца	Температура закалки, атмосфера, время выдержки	Параметры решетки			Объем элементарной ячейки $V, \text{Å}^3/\text{f.u.}$	$b/\sqrt{2}, \text{Å}$, тип решетки	
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
1	1000°C, 0.02O ₂ , 50 h	5.532	7.707	5.692	60.66	5.450, $b/\sqrt{2} < a < c, O'$	
2	1000°C, Ar, 43 h	5.531	7.714	5.671	60.49	5.455, $b/\sqrt{2} < a < c, O'$	
3	1100°C, 0.21O ₂ , 50 h	5.539	7.756	5.581	59.94	5.485, $b/\sqrt{2} < a < c, O'$	
4	1000°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.517	7.806	5.537	59.61	5.520, $a \leq b/\sqrt{2} < c, O$	
5	900°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.515	7.799	5.532	59.49	5.516, $a \leq b/\sqrt{2} < c, O$	
6	850°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.506	7.786	5.536	59.33	5.506, $a \approx b/\sqrt{2} < c, O$	
7	830°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.475	7.787	5.533	58.97	5.507, $a < b/\sqrt{2} < c, O$	
8	810°C, 1 atm O ₂ , 12 h	5.501	7.770	5.533	59.12	5.494,	$O + R$
		$a, \text{Å}$		α, deg		$b/\sqrt{2} < a < c$	
		5.472	60.73	58.90			
9	760°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.476	60.72	58.89	R		
10	650°C, 1 atm O ₂ , 100 h	5.469	60.67	58.69	R		
11	$La_{0.95}MnO_{3+\delta}$ 760°C, 0.21O ₂ , 10 h	5.476	60.67	58.94	R		

2. Образцы

В работе представлены температурные зависимости восприимчивости $\chi(T)$ в области температур $80 < T < 650 \text{ K}$ для серии однофазных образцов $LaMnO_{3+\delta}$. Образцы получены методом твердофазных реакций из оксидов La_2O_3 и Mn_2O_4 . Предварительные отжиги с промежуточными перетираниями проводились при температурах 1100–1300°C. Последующие отжиги осуществлялись при разных температурах и атмосферах (табл. 1). Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 при комнатной температуре. Образцы № 1–7 имеют орторомбическую структуру в пространственной группе $Pnma$, а образцы № 9–11 — ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$. Образец № 8 является двухфазным, состоящим приблизительно из 60% ортофазы и 40% ромбоэдрической фазы. При понижении температуры термообработки объем элементарной ячейки монотонно уменьшается, что указывает на увеличение δ и, следовательно, числа ионов Mn^{4+} . В ряде работ [2,3,5] получены зависимости изменения объема элементарной ячейки $LaMnO_{3+\delta}$ от содержания кислорода, с помощью которых мы оценивали концентрацию ионов Mn^{4+} в наших образцах. Отметим, что образец № 10 с минимальным объемом элементарной ячейки $V = 58.69 \text{ Å}^3/\text{f.u.}$ имеет $\sim 32\%$ ионов Mn^{4+} , что соответствует предельному значению $\delta = 0.165$ для однофазных $LaMnO_{3+\delta}$.

3. Магнитные свойства

Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ измерялась на магнитных весах с чувствительностью $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$ в полях

$H \leq 10 \text{ kOe}$. Вес образцов составлял 3–8 mg. На рис. 1 представлены температурные зависимости приведенной восприимчивости $\chi_{dc}(T)$ в магнитном поле $H = 60 \text{ Oe}$ для исследованных поликристаллов $LaMnO_{3+\delta}$. В однородных ферромагнетиках при переходе из магнитоупорядоченной области в парамагнитное состояние намагниченность $M = \chi(H)H$ должна резко уменьшаться. Из рисунка видно, что все образцы имеют ферромагнитную составляющую момента. Исследованные образцы можно условно разбить на три группы. Первая группа образцов (№ 1–3) с соотношением параметров решетки $b/\sqrt{2} < a < c$ имеет размытый магнитный переход с двумя максимумами $d\chi/dT$. Это может быть связано с неоднородным распределением FM/AF-областей. Вторая группа (№ 4–7), которая находится между гра-

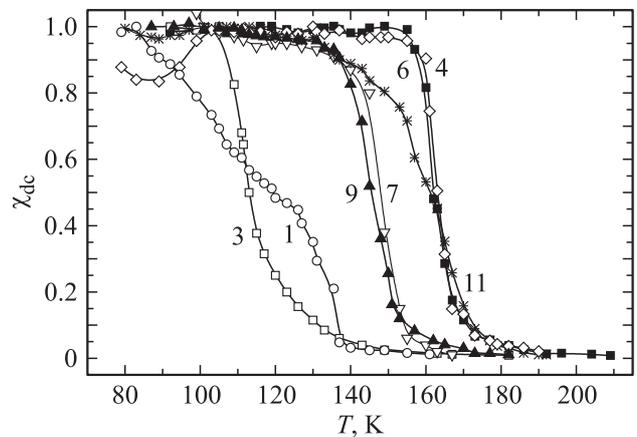


Рис. 1. Температурные зависимости приведенной восприимчивости в поле $H = 60 \text{ kOe}$ для образцов $LaMnO_{3+\delta}$. Числа около кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2.

ницами структурных переходов $O' \rightarrow O \rightarrow R$, и третья группа (№ 9–11) с R -симметрией решетки имеют резкий переход вблизи ферромагнитной температуры Кюри. Значения T_C определялись по максимуму производной восприимчивости $d\chi/dT = f(T)$. Самую высокую температуру Кюри имел образец № 11, который был синтезирован с недостатком лантана (~ 5 at.%). Отметим, что в нестехиометрических $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ высокую T_C до 250 К имеют образцы с соотношением $(1 - x/1 - y) \leq 0.86$ [13,14]. Наблюдаемое изменение ферромагнитной температуры Кюри связано с конкуренцией влияния La- и Mn-вакансий. Увеличение числа пар $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ за счет La-вакансий приводит к усилению FM -взаимодействий и повышению T_C [13]. В ромбоэдрических образцах число вакансий в Mn-подрешетке может превышать число вакансий в La-подрешетке в 2–4 раза. Из-за уменьшения общего числа магнитных ионов в этих образцах наблюдается понижение значений T_C [15–18].

В магнитоупорядоченных соединениях парамагнитная восприимчивость должна следовать закону Кюри–Вейсса

$$\chi = N\mu_{\text{eff}}^2\mu_B^2/3k_B(T - \Theta). \quad (1)$$

Здесь N — число Авогадро, $\mu_{\text{eff}}^2 = g^2S(S + 1)$, g — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана, Θ — парамагнитная температура Кюри.

Для составов, содержащих разновалентные ионы марганца, эффективный магнитный момент определяется выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = (1 - x)g^2S_1(S_1 + 1) + xg^2S_2(S_2 + 1), \quad (2)$$

где x — концентрация ионов Mn^{4+} , фактор $g = 1.98$ [19,20], $S_1 = 2$ (Mn^{3+}), $S_2 = 3/2$ (Mn^{4+}). Магнитные измерения показали, что во всех образцах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ температурные зависимости обратной восприимчивости имеют нелинейный вогнутый к оси T вид. Температурные зависимости обратной восприимчивости для ряда образцов представлены на рис. 2. Эффективный магнитный момент значительно превышает расчетное значение μ_{eff} и уменьшается при повышении температуры. Это указывает на корреляции магнитных моментов выше T_C . Отличительной чертой первой группы образцов является наблюдаемый вблизи 550 К широкий структурный переход $O' \rightarrow O$, который приводит к увеличению значений χ и Θ . Аналогичное поведение $\chi^{-1}(T)$ в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с малым избытком кислорода наблюдалось в работах [10,11,19,21]. Для образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, содержащих более 15 at.% ионов Mn^{4+} , данные по парамагнитной восприимчивости в литературе отсутствуют.

Большие значения μ_{eff} нельзя объяснить эффектом диспропорционирования $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$, который дает максимальное увеличение $\Delta\mu_{\text{eff}} = 0.11\mu_B$. Например, в образце № 10 $\mu_{\text{eff}} = 5.62\mu_B$ в области $T > 2T_C$ ($T = 310\text{--}420$ К), что значительно выше расчетного значения $\mu_{\text{eff}} = 4.59\mu_B$. Наблюдаемые значения μ_{eff} могут

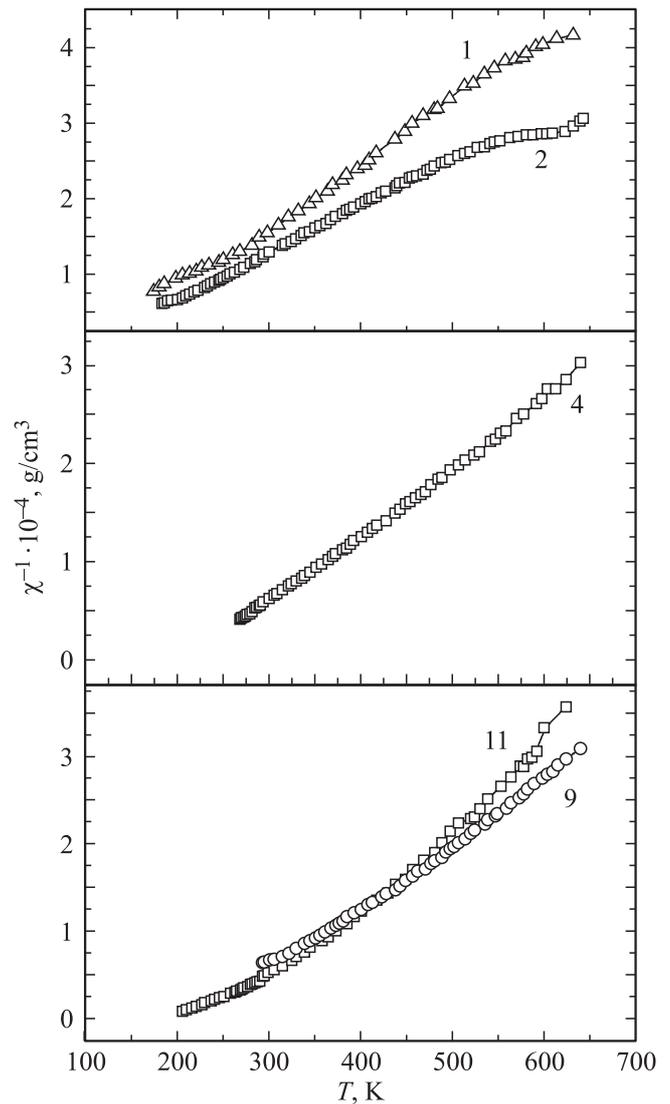


Рис. 2. Температурные зависимости обратной восприимчивости для трех групп образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с разными симметриями решетки.

быть связаны с присутствием магнитных поляронов с повышенным магнитным моментом. Для объяснения магнитных свойств манганитов выше T_C предложены разные механизмы образования спиновых поляронов. В модели Варма [22] спиновые поляроны в манганитах образуются из-за термических электрон-электронных флуктуаций. Электронные прыжки осуществляются только между ближайшими разновалентными соседями. При этом спины ближайших ионов Mn^{3+} выстраиваются параллельно моменту ионов Mn^{4+} . Парамагнитная восприимчивость следует закону Кюри

$$\chi \propto (T - T_C)^{-1}. \quad (3)$$

В этой модели при концентрации x ионов Mn^{4+} эффективный магнитный момент неоднородной системы

Таблица 2. Магнитные характеристики образцов $LaMnO_{3+\delta}$

Номер образца	$V, \text{ \AA}^3/\text{fu.}$	$T_C, \text{ K}$	$[Mn^{4+}], \%$	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$		$T_0, \text{ K}$	$C_\infty, \text{ cm}^3 \cdot \text{ K}^3/\text{g}$	$P_1, \text{ cm}^3 \cdot \text{ K}^3/\text{g}$
				Расчет	Эксп. при $T > T_{\text{пол}}$			
1	60.66	137/111	8	4.82	4.65 (280 K)			
2	60.49	133/103	10	4.81	4.86 (460 K)	134	0.018	-1.6
3	59.94	113	14.5	4.76	4.53 (490 K)	109	0.0116	2.07
4	59.61	163	17.5	4.73	4.99 (510 K)	179	0.0106	3.41
5	59.49	147	19.5	4.71	4.68 (450 K)	146	0.0095	3.34
6	59.33	162	22	4.69	4.61 (530 K)	148	0.007	5.60
7	58.97	148	24	4.67	4.86 (640 K)	133	0.0087	4.74
8	59.12	149	26	4.65	4.55 (500 K)	150	0.007	4.76
9	58.89	146	28	4.63	4.91 (640 K)	115	0.0085	4.75
10	58.69	162	32	4.59	4.81 (640 K)	157	0.0089	4.22
11	58.94	176	27	4.64	4.40 (450 K)	179	0.0023	6.56

Примечание. Концентрация Mn^{4+} определялась исходя из объема элементарной ячейки [2,3], расчетные параметры T_0, C_∞, P_1 — по формуле (5) для описания температурных зависимостей обратной восприимчивости для образцов $La_{1-x}Mn_{1-y}O_3$.

определяется выражением

$$\mu_{\text{эф}}^2 = [x(S_1 + PS_2)(S_1 + PS_2 + 1) + (1 - x - Px)S_2(S_2 + 1)]g^2\mu_B^2. \quad (4)$$

Здесь $0 \leq P \leq 6$ — число ближайших к Mn^{4+} поляризованных спинов ионов Mn^{3+} , $S_1 = 3/2$, $S_2 = 2$, $(S_1 + PS_2)$ — спин полярона. При повышении температуры число поляризованных спинов уменьшается, поэтому зависимость $\chi^{-1}(T)$ должна иметь нелинейный вид. В нестехиометрических составах $LaMnO_{3+\delta}$ магнитную восприимчивость мы описали выражением [23]

$$\chi = \frac{P_1}{T} + \frac{C_\infty}{T - T_0}, \quad (5)$$

где член P_1/T отражает изменение магнитного момента поляронов, а C_∞ — постоянная Кюри при $T \rightarrow \infty$. Экспериментальные зависимости $\chi^{-1}(T)$ хорошо описываются формулой (5) со значениями T_0, P_1 и C_∞ , полученными путем подгонки. В качестве примера на рис. 3 представлены экспериментальная и расчетная температурные зависимости обратной восприимчивости для образца № 5. Отметим, что значения T_0 близки к экспериментальным величинам T_C (табл. 2). Магнитный момент поляронов P_1 при увеличении числа ионов Mn^{4+} повышается и достигает насыщения при 23–25% (рис. 4). Эта концентрация близка к порогу перколяции в легированных лантановых манганитах [24]. При больших концентрациях δ в $LaMnO_{3+\delta}$ два или более иона Mn^{4+} могут оказаться в одном поляроне. Их вклад в P_1 уменьшается из-за антиферромагнитного взаимодействия $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ [25]. Противоположную тенденцию изменения при увеличении δ имеет член C_∞ , что указывает на сохранение числа изолированных ионов Mn при $\delta > 0.12$.

Поляроны Варма являются парамагнитными частицами с большим магнитным моментом. Образцы, содержащие такие поляроны, в области $T > T_C$ должны

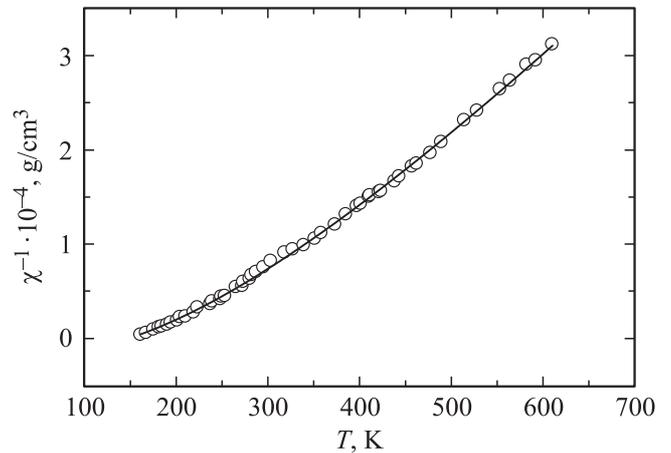


Рис. 3. Рассчитанная по формуле (5) (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимости $\chi^{-1}(T)$ для образца № 5.

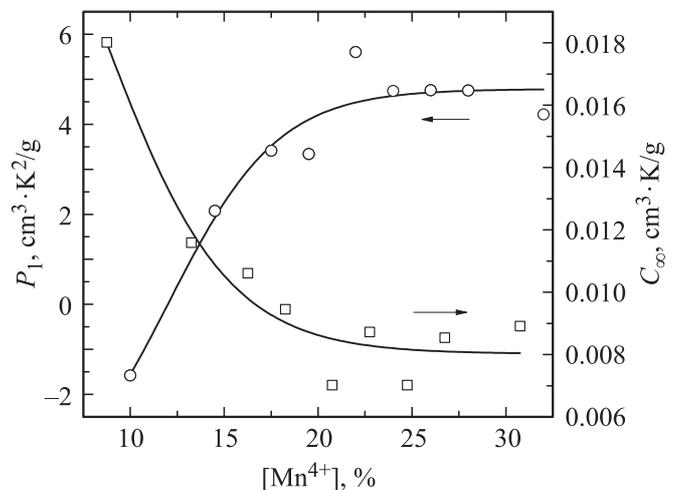


Рис. 4. Значения расчетных параметров P_1 и C_∞ , входящих в формулу (5), в зависимости от содержания Mn^{4+} в образцах $LaMnO_{3+\delta}$.

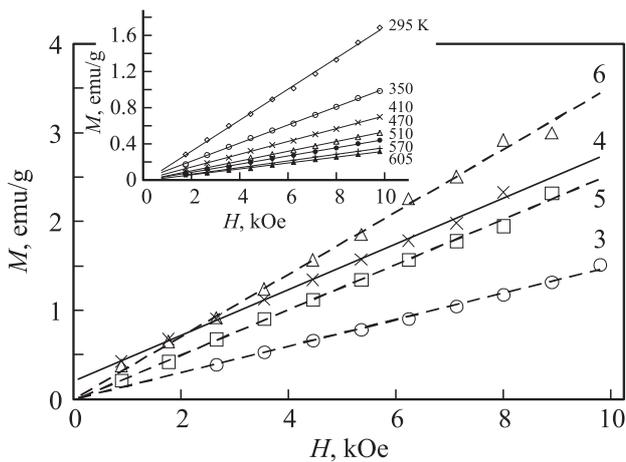


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности при $T = 243$ К для образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с орторомбической симметрией. На вставке — полевые зависимости намагниченности образца № 4 в области $T > 2T_C$ (значения температуры указаны около кривых).

иметь линейную полевую зависимость намагниченности с нулевой спонтанной намагниченностью. На рис. 5 представлены полевые зависимости намагниченности при $T = 243$ К $> T_C$ для ряда образцов. Из всех составов только образец № 4 имеет спонтанный магнитный момент, что указывает на присутствие ферромагнитно упорядоченных областей. Малое значение спонтанной намагниченности M_S может быть связано с их небольшим количеством и наномасштабным размером. Полевые зависимости намагниченности этого образца при более высоких температурах ($T = 295$ – 605 К) имели линейный вид с нулевым спонтанным моментом (см. вставку к рис. 5). Можно предположить, что для этого образца температура $T^* \approx 1.7T_C$, а $T_{\text{pol}} \approx 4.1T_C$. Орторомбический образец № 4 при комнатной температуре находится вблизи раздела фаз $O \rightarrow O'$, где начинается область орбитального упорядочения ионов Mn^{3+} . Возможно, ферромагнитные области в антиферромагнитной матрице являются коррелированными поляронами Ванга–Фримана, в которых упорядочение спинов вызвано двойным обменом [8,26]. Аналогичные ферромагнитные поляроны выше T_C мы наблюдали в проводящем $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [27]. Коррелированные поляроны могут присутствовать только в орторомбической фазе, а некоррелированные (парамагнитные) поляроны с повышенным магнитным моментом — во всех структурах манганитов [9]. Полевая зависимость восприимчивости, характерная для ферромагнитного состояния, наблюдалась также в орторомбическом образце $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ в области $T \leq 1.5T_C$ (180 К) [28]. Другой причиной присутствия ферромагнитных поляронов может быть скрытая АФ-фаза E -типа, в которой зигзаг-цепочки упорядочены ферромагнитно.

4. Заключение

Исследованы парамагнитные свойства непрерывного ряда однофазных нестехиометрических манганитов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \leq 0.16$) в области высоких температур до 650 К. Вакансии в катионных подрешетках приводят к конкуренции антиферромагнитных (Mn^{3+} – Mn^{3+}) и ферромагнитных (Mn^{4+} – Mn^{3+}) обменных взаимодействий и неоднородному магнитному состоянию. Показано, что независимо от типа симметрии кристаллической решетки парамагнитная восприимчивость описывается законом Кюри, в котором постоянная Кюри зависит от температуры из-за изменения эффективного магнитного момента поляронов. Магнитные поляроны могут сохраняться вплоть до $T = 4T_C$. По экспериментальным зависимостям $\chi^{-1}(T)$ можно оценить значения T_C в манганитах.

Проведен поиск состава, для которого справедлива температурная шкала магнитных свойств Даготто [8]. Показано, что в орторомбическом образце $\text{LaMnO}_{3.09}$ в области $T \leq 1.6T_C$ кроме парамагнитных поляронов Варма [22] присутствуют ферромагнитные поляроны. Спонтанный магнитный момент при $T > T_C$ в таких образцах может быть связан с коррелированными поляронами при делокализации e_g -электронов и присутствием „скрытой“ антиферромагнитной фазы E -типа в орторомбических манганитах.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [2] J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, D.J.W. IJdo. J. Solid State Chem. **114**, 516 (1995).
- [3] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. J. Solid State Chem. **110**, 106 (1994).
- [4] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **60**, R15002 (1999).
- [5] B. Dabrowski, R. Dybziński, Z. Bukowski, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen. J. Solid State Chem. **146**, 448 (1999).
- [6] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, R.L. Greene. Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).
- [7] L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M.A. Gusmão, J.A. Alonso, L.F. Cohen. Phys. Rev. B **60**, 12184 (1999).
- [8] E. Dagotto. New J. Phys. **7**, 67 (2005).
- [9] V. Kiryukhin. New J. Phys. **6**, 155 (2004).
- [10] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, R.D. Sánchez. Phys. Rev. B **60**, 10199 (1999).
- [11] J.A. Souza, J.J. Neumeier, J.A. Souza, J.J. Neumeier, R.K. Bollinger, B. McGuire, C.A.M. dos Santos, H. Terashita. Phys. Rev. B **76**, 024407 (2007).
- [12] T. Hotta, M. Moraghebi, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. arXiv:cond-mat/0211049 (2003).
- [13] N.N. Loshkareva, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, N.I. Lobachevskaya, E.V. Panfilova. Physica B **293**, 390 (2001).
- [14] J. Töpfer, J.-P. Doumerc, J.-C. Grenie. J. Mater. Chem. **6**, 1511 (1996).
- [15] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, V.N. Stamon, Yu.P. Stepanov, V.S. Zakhvalinski. J. Phys. Chem. Solids **64**, 2313 (2003).

- [16] P.S.I.P.N. de Silva, F.M. Richards, L.F. Cohen, J.A. Alouso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, K.A. Thomas, J.L. MacManus-Driscoll. *J. Appl. Phys.* **83**, 394 (1998).
- [17] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, A. Muñoz. *Solid State Commun.* **102**, 7 (1997).
- [18] В.С. Захвалинский, Р. Laiho, К.Г. Лисунов, Е. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, J. Salminen, В.Н. Стамов. *ФТТ* **48**, 2175 (2006).
- [19] M.T. Cause, G. Alejandro, R. Zysler, F. Prado, A. Canriro, M. Tovar. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 506 (1999).
- [20] A.I. Shames, M. Auslender, E. Rozenberg. *J. Phys. D* **42**, 245 002 (2009).
- [21] F. Prado, R. Zysler, L. Morales, A. Caneiro, M. Tovar, M.T. Causa. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 481 (1999).
- [22] С.М. Varma. *Phys. Rev. B* **54**, 7328 (1996).
- [23] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, Н.Г. Бебенин. *Письма в ЖЭТФ* **98**, 88 (2013).
- [24] N.G. Vebenin. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3593 (2012).
- [25] Э. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники / Под ред. С.В. Вонсовского. Мир, М. (1972). С. 323.*
- [26] X. Wang, A.J. Freeman. *J. Magn. Magn. Mater.* **171**, 103 (1997).
- [27] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 857 (2015).
- [28] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257 202 (2005).