

05,11

## Магнитные фазовые диаграммы $R_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$ ( $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ ) с ионами марганца в трехвалентном состоянии

© И.О. Троянчук<sup>1</sup>, М.В. Бушинский<sup>1</sup>, Н.В. Терешко<sup>1</sup>, В. Сиколенко<sup>2</sup>, С. Ritter<sup>3</sup>, S. Schorr<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Россия

<sup>3</sup> Institut Laue Langevin,  
Grenoble, France

<sup>4</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin,  
Berlin, Germany

<sup>5</sup> Freie University Berlin,  
Berlin, Germany

E-mail: troyan@physics.by

(Поступила в Редакцию 10 января 2018 г.  
В окончательной редакции 31 января 2018 г.)

Проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования перовскитов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}^{3+}Sb_{x/2}^{5+})O_3$  ( $x \leq 0.7$ ), содержащих только ионы  $Mn^{3+}$ . Показано, что при  $x \sim 0.2$  система переходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При этом структура меняется от  $O'$ -орторомбической к  $O$ -орторомбической, что обусловлено орбитальным разупорядочением. При  $x \geq 0.6$  появляется фаза кластерного спинового стекла вследствие конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий, а также сильного диамагнитного разбавления. При уменьшении ионного радиуса редкоземельного иона в серии  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ферромагнитное состояние постепенно переходит в спиновое стекло ( $R = Sm$ ). Все ферромагнитные составы являются диэлектриками в магнитоупорядоченной фазе с большой величиной магниторезистивного эффекта. Предполагается, что ферромагнетизм обусловлен большой ковалентностью и орбитальным разупорядочением.

Работа поддержана Белорусским фондом фундаментальных исследований (проект Ф16Д-001).

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46389.003

### 1. Введение

Бурное развитие микроэлектроники и спинтроники в последнее время требует поиска новых материалов с уникальными магнитными и электрическими свойствами. На роль таких материалов претендуют сложные оксиды марганца со структурой перовскита. Они вызывают повышенный интерес не только как перспективные материалы для создания новых устройств микроэлектроники и водородной энергетики, но и как модельные объекты для изучения физики сильно коррелированных систем. В частности, представляет большой интерес взаимодействие спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы в этих материалах, а также богатство их фазовой диаграммы [1].

Авторами пионерской работы [2] было обнаружено, что при замещении трехвалентных редкоземельных ионов ( $R$ ) на двухвалентные щелочноземельные ионы ( $A$ ) манганиты  $R_{1-x}A_xMnO_3$  становятся ферромагнитными и металлическими. Для объяснения корреляции между типом магнитного упорядочения и проводимостью Зинером была предложена модель „двойного обмена“ [3]. В этой модели ферромагнетизм манганитов обусловлен перескоками носителей заряда между

ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . При этом, как правило, считается, что сверхобменные взаимодействия являются преимущественно антиферромагнитными и существенного вклада в ферромагнитную часть обмена не вносят [3]. Однако в ряде работ [4–7] было обнаружено, что ферромагнитное состояние в манганитах может возникать без эффекта смешанной валентности ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Так, например, стехиометрический  $LaMnO_3$  выше перехода орбитальный порядок–беспорядок (около 750 К) проявляет ферромагнитные взаимодействия между ионами  $Mn^{3+}$  с аппроксимированной константой Вейса 160 К [8]. Таким образом, орбитальное разупорядочение ведет от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Кроме того, ферромагнитный порядок можно получить диамагнитным замещением ионов марганца в  $LaMnO_3$  на ионы  $Ga^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ , при этом трехвалентное состояние ионов марганца сохраняется [4–7]. Согласно [5], ферромагнитное состояние обусловлено динамическими ян-теллеровскими корреляциями в заселенности орбиталей соседних ионов марганца. В работе [6] это было объяснено более сильным смешиванием орбиталей  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  в  $Mn^{3+}$  по мере замещения на галлий. При этом орбитальное упорядочение сохраняется, происходит только уменьшение

структурного искажения и температуры орбитального упорядочения. Однако ферромагнитное обменное взаимодействие в орбитально разупорядоченных составах легированных  $Ga^{3+}$  сильнее, чем в орбитально упорядоченных [4]. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в орбитально разупорядоченном манганите  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}^{5+}(Sb_{0.15}^{5+})O_3$ , в котором ионы разновалентного марганца также отсутствуют [9,10].

Известно, что характер магнитных обменных взаимодействий в системах со структурой перовскита, содержащих ионы марганца, определяется величиной угла связи  $Mn-O-Mn$ , который определяет величину гибридизации  $e_g$ -орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода и таким образом влияет на характер химической связи  $Mn-O$ . Уменьшение угла связи  $Mn-O-Mn$  ведет к усилению антиферромагнитной компоненты обменных взаимодействий [11,12]. Таким образом, магнитные свойства манганитов, содержащих только ионы трехвалентного марганца, могут быть объяснены в модели сверхобменных взаимодействий, в которой тип и величина обменных взаимодействий определяются характером химических связей  $Mn-O$ .

С целью изучения механизма образования ферромагнитного упорядочения в манганитах, содержащих только ионы трехвалентного марганца, нами проведены нейтронографические, магнитные и магнитотранспортные исследования манганитов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0.2 < x \leq 0.7$ ) и  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ), построены магнитные фазовые диаграммы.

## 2. Экспериментальная часть

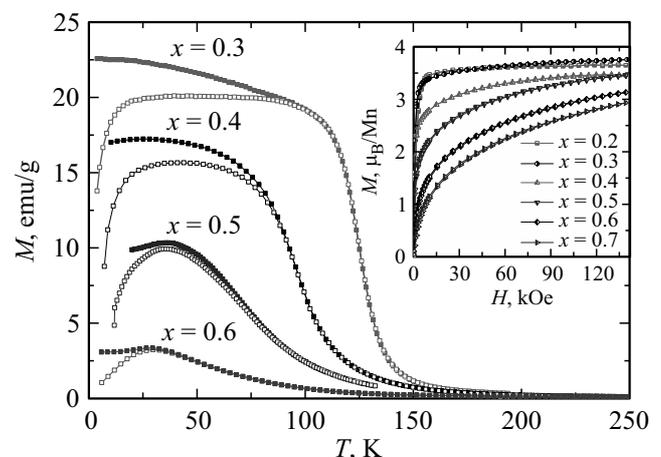
Поликристаллические образцы твердых растворов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0.2 < x \leq 0.7$ ) и  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ) были приготовлены по обычной керамической технологии на воздухе. Исходные реактивы  $R_2O_3$  ( $R = La, Nd, Sm, Eu$ ),  $Pr_2O_5$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  и  $SrCO_3$  высокой степени чистоты были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешаны в планетарной шаровой мельнице фирмы „RETSCH“ PM-100 в течение 30 min со скоростью  $250 \text{ min}^{-1}$ . Перед взвешиванием оксиды редкоземельных элементов были предварительно отожжены при температуре  $1100^\circ\text{C}$  для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Предварительный обжиг был проведен при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 h. Окончательный синтез — при температуре  $1490^\circ\text{C}–1510^\circ\text{C}$  в течение 6–7 h. Затем образцы охлаждались со скоростью  $400^\circ\text{C/h}$  до температуры  $300^\circ\text{C}$ . Нейтронографические исследования проводены на дифрактометрах высокого разрешения HRPT (Paul Scherrer Institute, Switzerland), E9 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, Berlin) и D2B (Institut Laue-Langevin, Grenoble). Уточнение кристаллической и магнитной структуры выполнено по методу Ритвельда с использованием программного пакета FullProf [13].

Магнитные и магнитотранспортные измерения были проведены на установке измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в полях до 140 kOe и диапазоне температур 5–315 K. Измерения электропроводности выполнены четырехконтактным методом с индиевыми контактами, нанесенными с помощью ультразвука.

## 3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости намагниченности составов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$ , полученные при нагреве после охлаждения в поле — FC и после охлаждения без поля — ZFC указывают на формирование дальнего ферромагнитного порядка для  $x = 0.2$  и  $0.3$  при температурах  $\sim 140$  K соответственно (рис. 1). С увеличением концентрации ионов Sr и Sb температура перехода в магнитоупорядоченное состояние существенно уменьшается, что обусловлено диамагнитным разбавлением магнитной подрешетки. Температурный интервал перехода в магнитоупорядоченное состояние увеличивается с увеличением уровня замещения, и для  $x \geq 0.4$  составляет более 50 K, что свидетельствует о формировании в этих составах неоднородного магнитного состояния. Поведение ZFC и FC намагниченностей составов  $x = 0.6$  и  $0.7$  характерно для магнитного состояния типа спинового стекла, возникающего при низких температурах, где наблюдается резкий рост ZFC намагниченности до температур 30 K и 27 K соответственно.

Представленные на вставке рис. 1 полевые зависимости намагниченности, полученные при температуре 10 K, показали малую величину коэрцитивной силы ( $H_c \approx 100–200$  Oe), что говорит о слабой магнитной анизотропии составов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0.2 < x \leq 0.7$ ). Максимальной намагниченностью насыщения при  $T = 10$  K обладает состав  $x = 0.2$ , что



**Рис. 1.** ZFC (открытые символы) и FC (закрытые символы) температурные зависимости намагниченности составов  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x/2}Sb_{x/2}O_3$ , измеренные в поле  $H = 200$  Oe. На вставке показаны полевые зависимости намагниченности  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x/2}Sb_{x/2}O_3$  при температуре 10 K.

Результаты уточнения методом Ритвельда параметров кристаллической и магнитной структуры и спонтанная намагниченность составов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$

$x$	0	0.2	0.4	0.5
$T$ , К	9	2	2	4
$a$ , Å	5.7298(6)*	5.5178(1)	5.5423(1)	5.5550(3)
$b$ , Å	7.6722(10)*	7.8134(2)	7.8452(2)	7.8597(6)
$c$ , Å	5.5363(6)*	5.5585(2)	5.5753(1)	5.5820(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	243.38	239.64(1)	242.42(1)	243.72(3)
Mn–O(1)	1.962	1.984(1)	1.991(1)	1.988(1)
Mn–O(2)	2.179	1.980(1)	1.977(2)	1.933(1)
Mn–O(2)	1.906	1.978(1)	1.995(2)	2.041(1)
Mn–O(1)–Mn (°)	155.81	159.75(1)	160.34(1)	162.21(5)
Mn–O(2)–Mn (°)	154.44	163.18(5)	163.38(1)	164.5(5)
Магнитный момент Mn ( $\mu_B$ )	$\pm 3.42(3)^*$	3.3(1)	2.4(1)	1.6(1)
$M_s$ ( $\mu_B$ /Mn)		3.3	2.5	1.6

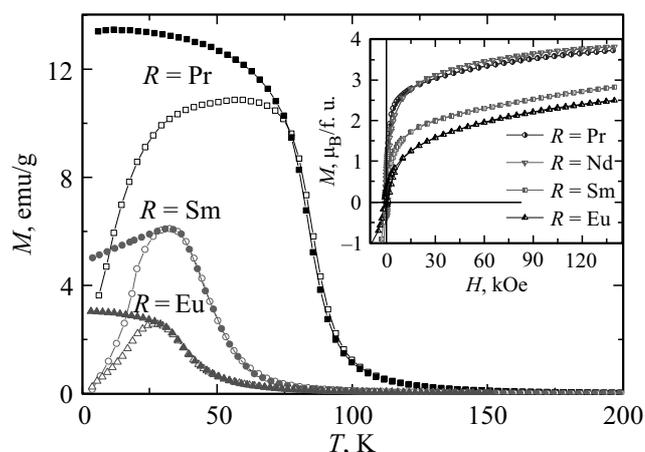
Примечание. \* — согласно данным работы [14].

хорошо согласуется с величиной магнитного момента, вычисленной на основании нейтронографических данных (таблица). Увеличение концентрации ионов сурьмы до 15% приводит к незначительному уменьшению намагниченности. Поведение кривой намагниченности для состава  $x = 0.4$  свидетельствует о его неоднородном магнитном состоянии, которое изменяется в сильных магнитных полях: намагниченность резко увеличивается с ростом магнитного поля до 2 кОе и при дальнейшем увеличении магнитного поля до 70 кОе продолжает медленно увеличиваться. Намагниченность насыщения соответствует величинам, характерным для соединений с меньшим уровнем замещения марганца на сурьму. С увеличением содержания сурьмы до 30% остаточная намагниченность практически отсутствует ( $0.15 \mu_B$ /Mn), хотя намагниченность в больших магнитных полях ве-

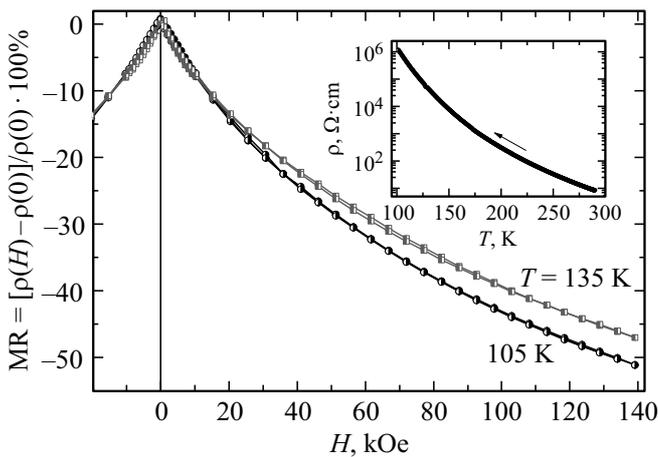
лика, что указывает на присутствие ферромагнитных кластеров. Большой магнитный момент в поле 140 кОе и отсутствие насыщения намагниченности характерно для кластерного спинового стекла (рис. 1, вставка).

На вставке рис. 2 представлены полевые зависимости намагниченности составов  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ), измеренные при 5 К. С уменьшением радиуса редкоземельного иона наблюдалось постепенное уменьшение спонтанного магнитного момента и увеличение коэрцитивной силы. Насыщения намагниченности в полях до 140 кОе не наблюдалось. Это частично связано с вкладом от редкоземельных ионов. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом внешнем магнитном поле (рис. 2), свидетельствуют об уменьшении точки Кюри и увеличении магнитной анизотропии по мере уменьшения радиуса редкоземельного иона. Поведение температурной зависимости намагниченности для образцов  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ( $R = Eu, Sm$ ) характерно для магнитного состояния типа кластерного спинового стекла с точками замерзания магнитных моментов 32 и 27 К соответственно.

Исследование электрических свойств системы  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) показало, что проводимость всех ферромагнитных составов носит полупроводниковый характер с высокими значениями удельного электросопротивления, которое при низкой температуре достигает величины  $10^7 \Omega \cdot \text{см}$ . Так удельное электросопротивление состава  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Sb_{0.1}O_3$  сильно возрастает с уменьшением температуры и при 100 К достигает значения  $10^6 \Omega \cdot \text{см}$  (рис. 3). Аномалий на температурной зависимости удельного электросопротивления этого состава во всем температурном диапазоне измерения обнаружено не было (рис. 3, вставка). Полевая зависимость магнитосопротивления состава  $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Sb_{0.1}O_3$  достигает максимального значения 51% при температуре 105 К в поле 140 кОе (рис. 3). С увеличением температуры максимальная величина магнитосопротивления уменьшается.



**Рис. 2.** ZFC (открытые символы) и FC (закрытые символы) температурные зависимости намагниченности составов  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ , измеренные в поле  $H = 200$  Ое. На вставке показаны полевые зависимости намагниченности  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  при температуре 5 К.



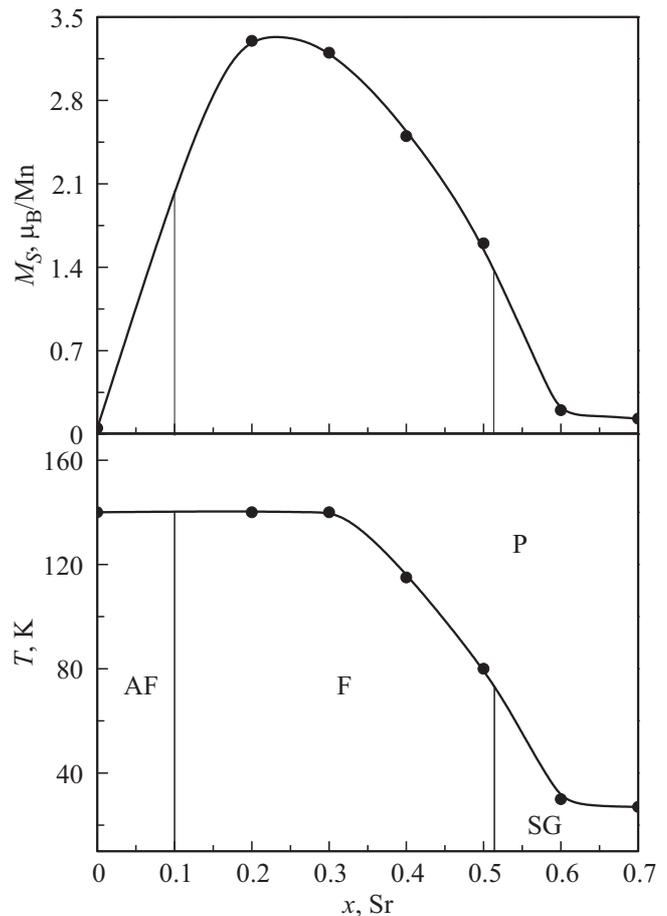
**Рис. 3.** Полевые зависимости относительного магнитосопротивления состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ . На вставке показана зависимость удельного электросопротивления от температуры состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$ .

Данные о магнитной структуре составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ), полученные методом нейтронографии (таблица), хорошо согласуются с результатами исследования намагниченности. Согласно нейтронографическим данным все исследованные составы являлись стехиометрическими по катионам и кислороду, что свидетельствует об окислительном состоянии ионов марганца  $3^+$ .

Кристаллическая структура при комнатной температуре была рассчитана в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}c$ . При понижении температуры составы проявляют кристаллоструктурный переход в орторомбическую фазу (пространственная группа  $Pnma$ ), характерную для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Данный переход наблюдается для всех рассматриваемых составов. Ниже температуры перехода изменение параметров структуры носит монотонный характер без заметных структурных аномалий. Увеличение концентрации ионов стронция и сурьмы приводит к увеличению объема элементарной ячейки твердых растворов и уменьшению структурных искажений (таблица). Длины химических связей  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)$ , практически одинаковые для ионов кислорода, находящихся в различных структурных позициях (разность составляет менее 1%); углы связей  $\text{Mn}-\text{O}(1,2)-\text{Mn}$  незначительно увеличиваются с увеличением концентрации ионов Sr и Sb, разность в величинах углов связей не превышает 2%. Параметры элементарной ячейки соотносятся как  $c > a \approx b/\sqrt{2}$ , тогда как для орбитально упорядоченных составов должно быть  $b/\sqrt{2} < c < a$  [4,8]. Таким образом, структурные данные для составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ), полученные на основе нейтронографических исследований, свидетельствуют об отсутствии в них орбитального упорядочения, характерного для исходного соединения  $\text{LaMnO}_3$ . Заметим, что с уменьшением температуры на нейтронограммах этих со-

единений растет интенсивность рефлексов 101, 020, 121 и 200, что обусловлено когерентным магнитным рассеянием нейтронов. Расчет нейтронограмм показал наличие дальнего ферромагнитного порядка во всех рассматриваемых составах, при этом вычисленный магнитный момент существенно уменьшается с увеличением концентрации ионов стронция и сурьмы (таблица).

По данным нейтронографических и магнитных измерений построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 4). Исходное соединение  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля 141 K [15]. Замещение ионов лантана стронцием, а ионов марганца сурьмой ведет к разрушению орбитального упорядочения и появлению ферромагнетизма. Наибольший спонтанный магнитный момент  $3.3 \mu_B$  наблюдается в составе с  $x = 0.2$ , который имеет наибольшую точку Кюри 140 K (рис. 4). Дальнейшее допирование приводит к постепенному уменьшению спонтанного магнитного момента и точки Кюри (рис. 4). Составы с  $x > 0.5$ , судя по измерениям ZFC и FC намагниченности (рис. 1), являются кластерными спиновыми стеклами.



**Рис. 4.** Зависимость спонтанной намагниченности от концентрации стронция и магнитная фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{Sb}_{x/2}\text{O}_3$ . AF — антиферромагнетик, F — ферромагнетик, SG — спиновое стекло, P — парамагнетик.

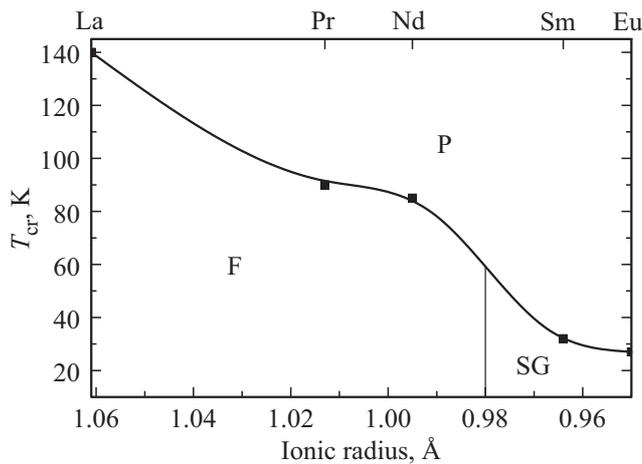


Рис. 5. Зависимость критических температур от размера редкоземельного иона.

Результаты нейтронографических исследований и данные по намагниченности позволяют сделать выводы о магнитной структуре и характере магнитных взаимодействий. Данные нейтронографии свидетельствуют об отсутствии орбитального упорядочения в рассматриваемых соединениях, заселенность ионных позиций также соответствует химической формуле  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x/2}Sb_{x/2}O_3$ , согласно которой ионы марганца находятся преимущественно в трехвалентном состоянии, а содержание ионов  $Mn^{4+}$  пренебрежимо мало.

Необходимо отметить, что длины связей  $Mn-O(1,2)$  и углы связи  $Mn-O(1,2)-Mn$  в значительной степени определяют знак сверхобменных взаимодействий между ионами марганца [16]. Согласно работе [16], сверхобменные взаимодействия в исходном соединении  $LaMnO_3$  между ионами  $Mn^{3+}$  через ионы кислорода  $O(2)$  носят ферромагнитный характер, в то время как обменные взаимодействия вдоль цепочек  $Mn-O(1)-Mn$  антиферромагнитные, что ведет к A-типу антиферромагнитного упорядочения. При уменьшении радиуса редкоземельного иона в системе  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Eu$ ) наблюдалось увеличение искажений кристаллической решетки, уменьшение углов связи  $Mn-O(1,2)-Mn$  до  $\sim 156.3$  deg для состава  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ . Это приводит к переходу из ферромагнитного состояния ( $R = Pr, Nd$ ) в состояние типа спинового стекла (рис. 5).

При увеличении концентрации ионов Sr и Sb в системе  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x/2}Sb_{x/2}O_3$  происходит увеличение углов связи  $Mn-O(1,2)-Mn$ , при этом угол  $Mn-O(1)-Mn$  увеличивается быстрее (таблица), чем угол  $Mn-O(2)-Mn$  (таблица), что приводит к более быстрому росту ковалентной компоненты связи  $Mn-O(1)$ . Таким образом, увеличение концентрации ионов Sr и Sb приводит к усилению ковалентности химических связей вдоль цепочек  $Mn-O(1)-Mn$  и  $Mn-O(2)-Mn$ . Положительная компонента сверхобмен-

ных взаимодействий становится доминирующей вдоль всех пространственных направлений. Следует отметить, что разница между ZFC и FC намагниченностями (рис. 1) свидетельствует о присутствии небольшой доли антиферромагнитных связей, что связано с локальными флуктуациями углов  $Mn-O(1,2)-Mn$ .

Дальнейшее диамагнитное разбавление магнитной подрешетки ионов марганца  $x > 0.5$  ведет к появлению состояния кластерного спинового стекла вследствие уменьшения количества сверхобменных взаимодействий  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  и конкуренции антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий.

#### 4. Заключение

Проведено исследование кристаллической структуры, магнитных и магнитотранспортных свойств твердых растворов  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$ . Исследование кристаллической структуры показало, что эти соединения при комнатной температуре характеризуются ромбоэдрически искаженной элементарной ячейкой. При понижении температуры составы испытывают кристаллоструктурный переход в орторомбическую орбитально разупорядоченную фазу. Разрушение орбитального упорядочения ведет к переходу системы  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-x/2}Sb_{x/2})O_3$  из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. При увеличении концентрации ионов сурьмы до 30% ( $x = 0.6$ ) составы становятся кластерными спиновыми стеклами вследствие конкуренции положительных и отрицательных обменных взаимодействий и наличия сильного диамагнитного разбавления. В серии  $R_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$  искажения кристаллической структуры увеличиваются с уменьшением ионного радиуса лантаноида. Увеличение искажений кристаллической структуры сопровождается уменьшением угла связи  $Mn-O(1,2)-Mn$ , который характеризует величину ковалентной составляющей химической связи. Ферромагнитное состояние ( $R = Pr, Nd$ ) постепенно переходит в спиновое стекло ( $R = Sm$ ).

#### Список литературы

- [1] J.M.D. Coyle, M. Viret, S. von Molnár. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [2] G.H. Jonker, J.H. Van Santen. Physica **16**, 337 (1950).
- [3] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [4] J. Blasco, J. García, J. Campo, M.C. Sánchez, G. Subías. Phys. Rev. B **66**, 174431 (2002).
- [5] J.-S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **63**, 184423 (2001).
- [6] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **77**, 172409 (2008).
- [7] J.B. Goodenough, R.I. Dass, J. Zhou. Solid State Sci. **4**, 297 (2002).
- [8] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **60**, R15002 (1999).
- [9] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Bärner, A. Maignan. Eur. Phys. J. B **28**, 75 (2002).

- [10] I.O. Troyanchuk, D. Karpinsky, V. Efimov, V. Sikolenko, O. Prokhnenko, M. Bartkowiak. *J. Phys.: Condens. Matter.* **26**, 396002 (2014).
- [11] J.L. García-Muñoz, J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, X. Obradors. *Phys. Rev. B* **55**, R668 (1997).
- [12] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J.D. Jorgensen, S. Short. *Phys. Rev. B* **67**, 094431 (2003).
- [13] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. *Mater. Sci. Forum* 378–381, 118 (2001).
- [14] B.C. Hauback, H. Fjellvåg, N. Sakai. *J. Solid State Chem.* **124**, 43 (1996).
- [15] G. Matsumoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **57**, R3189 (2003).

*Редактор Д.В. Жуманов*