05,09

Ферромагнитные кластеры в $LaMnO_3$, легированном Bi^{3+}, в парамагнитном диапазоне температур

© Т.Н. Тарасенко

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
„Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина“,
Донецк, Россия

E-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2026 г.
В окончательной редакции 9 марта 2026 г.
Принята к публикации 13 марта 2026 г.

В манганитах лантана, легированных ионами Bi^{3+}, $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ $(0.05 \le x \le 0.2)$, по отклонению температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри–Вейсса обнаружена фаза, подобная фазе Гриффитса, в температурном диапазоне $T_C < T < T_G$, где температура Кюри $T_C = 143$ K и температура Гриффитса $T_G \sim 300$ K. Поскольку характер орбитального упорядочения $LaMnO_3$ и $BiMnO_3$ существенно различается, замещение одного катиона (La^{3+}) другим (Bi^{3+}) приводит к орбитально разупорядоченному состоянию. Из температурных зависимостей мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ следует, что в парамагнитной области температур, относящейся к фазе, подобной фазе Гриффитса, сосуществуют три вида ферромагнитных кластеров с разными температурами Кюри, что связано с наличием трех неэквивалентных позиций иона Mn^{3+} в структуре $BiMnO_3$.

Ключевые слова: лантан-висмутовые манганиты; фаза, подобная фазе Гриффитса; ферромагнитные кластеры; обратная магнитная восприимчивость, мнимая часть магнитной восприимчивости.

DOI: 10.61011/FTT.2026.07.63650.12HH

1. Введение

Идеальная структура перовскитов с общей формулой ABO_3 является кубической, но большинство из них обычно имеют искаженную (ромбически, тетрагонально или моноклинно) структуру и в результате — более низкую симметрию элементарной ячейки. Выявлено, что именно перовскиты с искаженной кубической структурой имеют весьма интересные (с научной и практической точки зрения) физические характеристики, среди них в настоящее время выделяются перовскиты со свойствами мультиферроиков. Манганиты являются типичными представителями перовскитов, вследствие тесной взаимосвязи между спиновыми, орбитальными, зарядовыми, структурными и решеточными степенями свободы манганиты обладают уникальной фазовой диаграммой [1–4].

В настоящей работе рассматривается система замещенных манганитов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$, в которой крайние составы отличаются типом искажений кубической структуры: для $LaMnO_3$ характерны орторомбические (или ромбоэдрические) искажения кубической структуры перовскита, а для $BiMnO_3$ — моноклинные искажения [5,6]. *A*-ионы La^{3+} и Bi^{3+} кроме одинаковой валентности имеют довольно близкие величины их ионных радиусов: $r_{ion} = 1.22$ Å для La^{3+}, $r_{ion} = 1.24$ Å для Bi^{3+}. Существенное различие между ионами La^{3+} и Bi^{3+} состоит в строении их внешних электронных оболочек. В отличие от атома La, имеющего на внешней электронной оболочке три электрона, — $5d^1s^2$, атом Bi имеет 5 электронов — $6s^26p^3$, поэтому у трехвалентного иона Bi^{3+} на внешней электронной оболочке остается изолированная пара $6s^2$-электронов, которая и обеспечивает этому иону особые свойства. Установлено, что эта пара электронов имеет тенденцию к гибридизации своих орбиталей с $2p^6$-орбиталями ионов кислорода [7]. Являясь стереохимически активной, пара $6s^2$-электронов может создавать дополнительные степени свободы для иона Bi^{3+}. Поэтому изучение твердых растворов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ представляет несомненный научный и практический интерес [8,9].

Магнитные свойства обоих манганитов определяются ионами Mn^{3+}: суперобмен $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$, согласно Гудинафу [10], может быть как ферромагнитным (ФМ), так и антиферромагнитным (АФМ), причем из трех вариантов суперобмена существуют два АФМ и один ФМ. Следует заметить, что в случае замещения ионов La^{3+} ионами Bi^{3+} отсутствует ферромагнитный двойной обмен $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$, который имеет место при замещении ионов в *A*-позиции, например, двухвалентными ионами или при нестехиометрии по кислороду, или вследствие каких-либо внешних воздействий, когда часть ионов Mn^{3+}, переходит в состояние Mn^{4+} [11].

С точки зрения магнитного упорядочения, крайние составы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ существенно различаются: $LaMnO_3$ является антиферромагнетиком, а $BiMnO_3$ ферромагнетиком. В случае $LaMnO_3$ ионы Mn^{3+} упорядочены ферромагнитно в ab-плоскостях перовскитной структуры [12], которые, в свою очередь, имеют антиферромагнитный характер упорядочения друг отно-

сительно друга. Поэтому манганит лантана является слоистым антиферромагнетиком с температурой упорядочения $T_N = 140$ K. Мультиферроик $BiMnO_3$ имеет температуру ФМ-упорядочения $T_C = 100$ K и ферроэлектрического упорядочения $T_{FE} = 750$ K [3].

Орбитальное упорядочение орбиталей d_{z^2} ионов Mn^{3+} характерно как для $LaMnO_3$, так и для $BiMnO_3$, но характер этого упорядочения существенно различается. За АФМ-упорядочение $LaMnO_3$ ответственны статические ян-теллеровские (ЯТ) искажения кристаллической структуры, которые приводят к 2D-упорядочению и в дальнейшем — к двухмерному характеру ферромагнитных обменных взаимодействий. Особенностью орбитального упорядочения манганита висмута является наличие на внешней электронной оболочке иона Bi^{3+} стереохимически активной пары $6s^2$-электронов, что приводит к появлению дополнительной степени свободы для иона Bi^{3+}, который может смещаться в направлении $\langle 111 \rangle$ кубической решетки перовскита [7]. Поэтому для $BiMnO_3$ характерно 3D-упорядочение орбиталей d_{z^2} иона Mn^{3+} [3]. Таким образом, ферромагнетизм манганита висмута обусловлен 3D-упорядочением орбиталей d_{z^2}, а антиферромагнетизм манганита лантана — 2D-упорядочением орбиталей d_{z^2} ионов Mn^{3+} [13–15].

Замещение лантана висмутом в $LaMnO_3$ не приведет к смене валентного состояния ионов марганца Mn^{3+}, а незначительное отличие в ионных радиусах ионов La^{3+} и Bi^{3+} не должно приводить к сильным деформациям кристаллической решетки. В [16] показано, что локальные искажения кислородных октаэдров при замещении ионов лантана ионами висмута способствуют созданию фрустрированных связей, обусловливающих возникновение спин-стекольного состояния.

Исследования электронного спинового резонанса [17] свидетельствуют о том, что фазовый переход между парамагнитной (ПМ) и ФМ фазами в $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ ($x = 0-0.6$) осуществляется путем плавного перераспределения объемов ПМ- и ФМ-областей в широком интервале температур.

Поскольку характер орбитального упорядочения в $LaMnO_3$ и $BiMnO_3$ существенно различается, можно предположить, что замещение одного катиона другим приведет к орбитально разупорядоченному состоянию. В результате разупорядочения в области промежуточных составов будет наблюдаться неоднородное магнитное состояние: некоторое распределение по объему образца магнитных параметров, таких как локальная намагниченность и температура Кюри, и разбиение системы на ФМ кластеры.

В настоящей работе основное внимание уделено изучению локальных магнитных состояний системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ в ПМ области температур при $T > T_C$ (T_C — температура ферромагнитного упорядочения), в которой для некоторых манганитов характерно отклонение температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри–Вейсса. Такое состояние называется фазой Гриффитса и характеризуется наличием ФМ-кластеров в ПМ-матрице [18].

Впервые магнитно разупорядоченное состояние, определяемое конкуренцией и сосуществованием нескольких ФМ-фаз в магнетике, было рассмотрено Гриффитсом для изинговского ферромагнетика, у которого часть магнитных связей отсутствует [18]. В этом случае в нем появляются локальные участки, для которых характерны другие температуры Кюри ферромагнитного упорядочения, отличные от T_C исходного неразбавленного ферромагнетика. Вследствие этого при $T > T_C$ в ПМ области сосуществуют ФМ-кластеры, каждый из которых имеет свою температуру ФМ-упорядочения. Т.е. реализуется температурная область $T_C < T < T_G$, где T_G — температура Гриффитса, названная позднее фазой Гриффитса и представляющая собой ФМ-кластеры в ПМ-матрице.

Для таких сильно коррелированных систем как манганиты, в которых наблюдается сосуществование магнитных, структурных, электрических и др. неоднородностей, рассмотрение Гриффитса было обобщено в работах Брая (см., например, [19]).

Как отмечено в обзоре [20], следует отличать классическую фазу Гриффитса от фазы, подобной фазе Гриффитса, реализующейся в замещенных двухвалентными ионами щелочноземельных элементов манганитах, поскольку в таких системах энергия двойного обмена для пары ионов $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ не является фиксированной величиной, а зависит от внешних воздействий.

Основные характеристики фазы Гриффитса: 1) обратная магнитная восприимчивость отклоняется с характерным прогибом вниз от прямой линии закона Кюри–Вейсса $1/\chi = (T - \Theta)/C$ в диапазоне $T_C < T < T_G$ (здесь C — константа Кюри, Θ — ПМ-температура Кюри–Вейсса, T_G — температура Гриффитса); 2) сильное магнитное поле подавляет это отклонение; 3) в слабых магнитных полях это отклонение усиливается проявлением вклада от ФМ-кластеров. Преимущественно фаза, подобная фазе Гриффитса, изучается методом измерения магнитной восприимчивости.

В обзоре [21] экспериментальное изучение фазы Гриффитса в целом ряде магнитных материалов, включая манганиты лантана, проводилось как по температурным зависимостям намагниченности, так и с помощью методов ЭПР-спектроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов. По угловой зависимости резонансного магнитного поля в спектрах ЭПР получено уравнение для поля анизотропии, а также приводится формула для определения критического показателя для описания намагниченности.

Цель настоящей работы — изучение возникающей в системе $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0 \le x \le 0.2$) магниторазупорядоченной фазы, подобной фазе Гриффитса, с использованием температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ и ее мнимой части $\chi''(T)$.

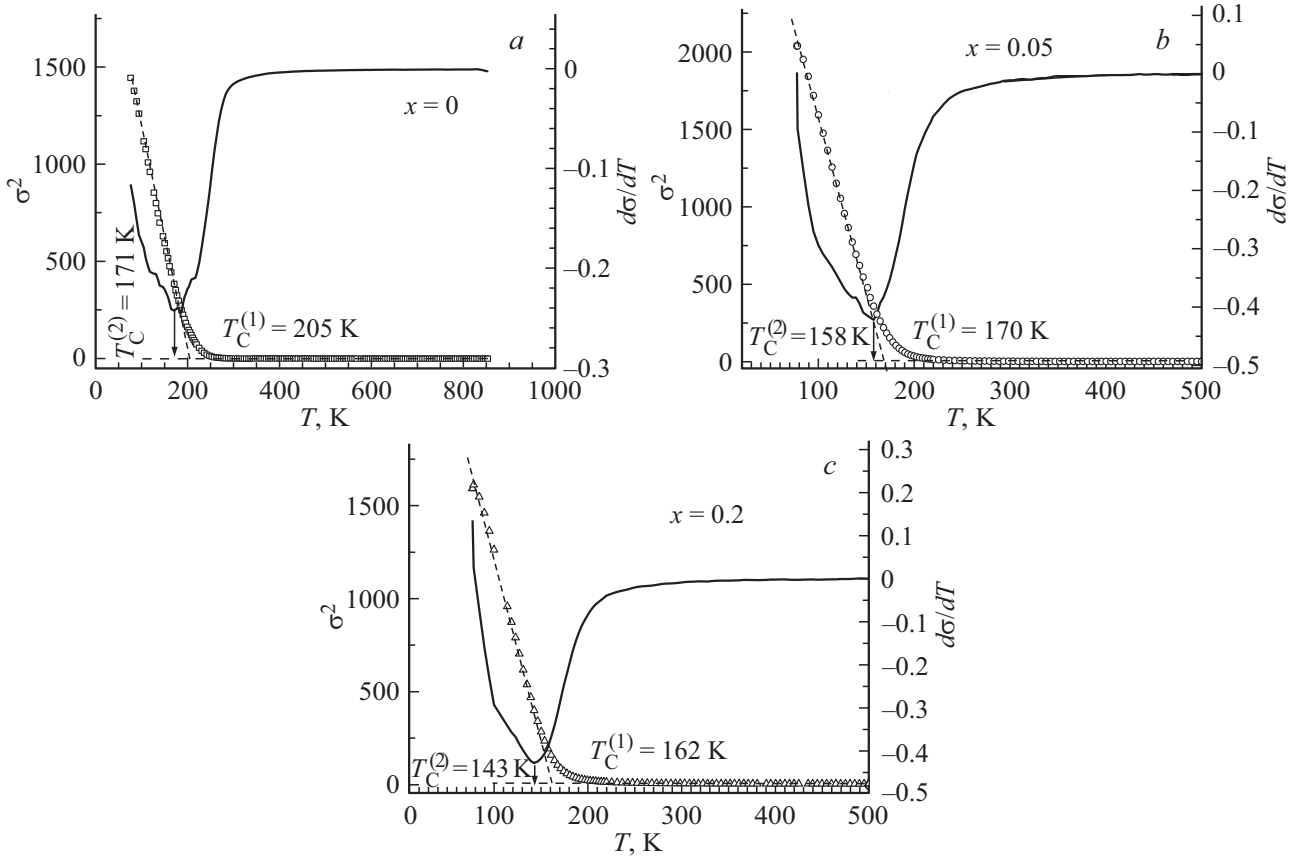


Рис. 1. Определение температуры Кюри T_C $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (твердофазный синтез) по квадрату удельной намагниченности $\sigma^2(T)$ (символы) и по минимуму производной от удельной намагниченности $d\sigma(T)/dT$ (сплошная линия) при $x = 0$ (*a*), 0.05 (*b*) и 0.2 (*c*).

2. Образцы и методы исследования

Поликристаллические образцы составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ $(0 \le x \le 0.2)$ были синтезированы были синтезированы твердофазным и золь-гель методами [13–15]. Аттестация образцов рентгеноструктурным методом была выполнена с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Магнитные измерения проводили пондеромоторным методом в поле 0.86 T [22]. Мнимую часть магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ измеряли модуляционным методом в интервале температур $77 \le T \le 300$ K на индуктивно-частотной установке (рабочая частота ~ 5 MHz) при трех частотах модуляции: 192, 333 и 970 Hz. Амплитуда модулирующего поля $H_{\text{mod}} = 10$ Oe [13–15,22].

Рентгенодифрактограммы выявили принадлежность образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$, полученных методом твердофазного синтеза, к орторомбической структуре (пр. гр. *Pnma*), а образцов, синтезированных золь-гель методом, — к ромбоэдрической структуре (пр. гр. $R\bar{3}c$), при этом наблюдался значительный рост (примерно в 12 раз) размера зерна с увеличением содержания висмута, что является следствием объемной ионной диффузии ионов Bi^{3+} [13–15]. Образцы состава $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ $(0 \le x \le 0.1)$, изготовленные золь-гель методом, характеризуются ромбоэдрическим типом искажений кристаллической решетки [13–15], что соответствует результатам работ [7,17]. В [17] установлено, что замещение лантана висмутом в системе $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$ приводит к увеличению размеров элементарной кристаллической ячейки, что сопровождается усилением локальных искажений кристаллической решетки с ростом содержания висмута, вызванных, в частности, эффектом Яна-Теллера.

3. Определение температуры Кюри T_C

На рис. 1, *a*–*c* показаны температурные зависимости квадрата удельной намагниченности $\sigma^2(T)$ и производной удельной намагниченности $d\sigma(T)/dT$ для трех составов образцов, изготовленных твердофазным методом. Температура Кюри $T_C^{(1)}$, определенная с использованием квадратичной зависимости удельной намагниченности, для образцов с $x = 0, 0.05$ и 0.2 составила соответственно 205, 170 и 162 K. Значение температуры Кюри $T_C^{(2)}$, полученное по температурной зависимости производной удельной намагниченности $d\sigma/dT$, дает более низкие значения по сравнению с $T_C^{(1)}$. Второй метод

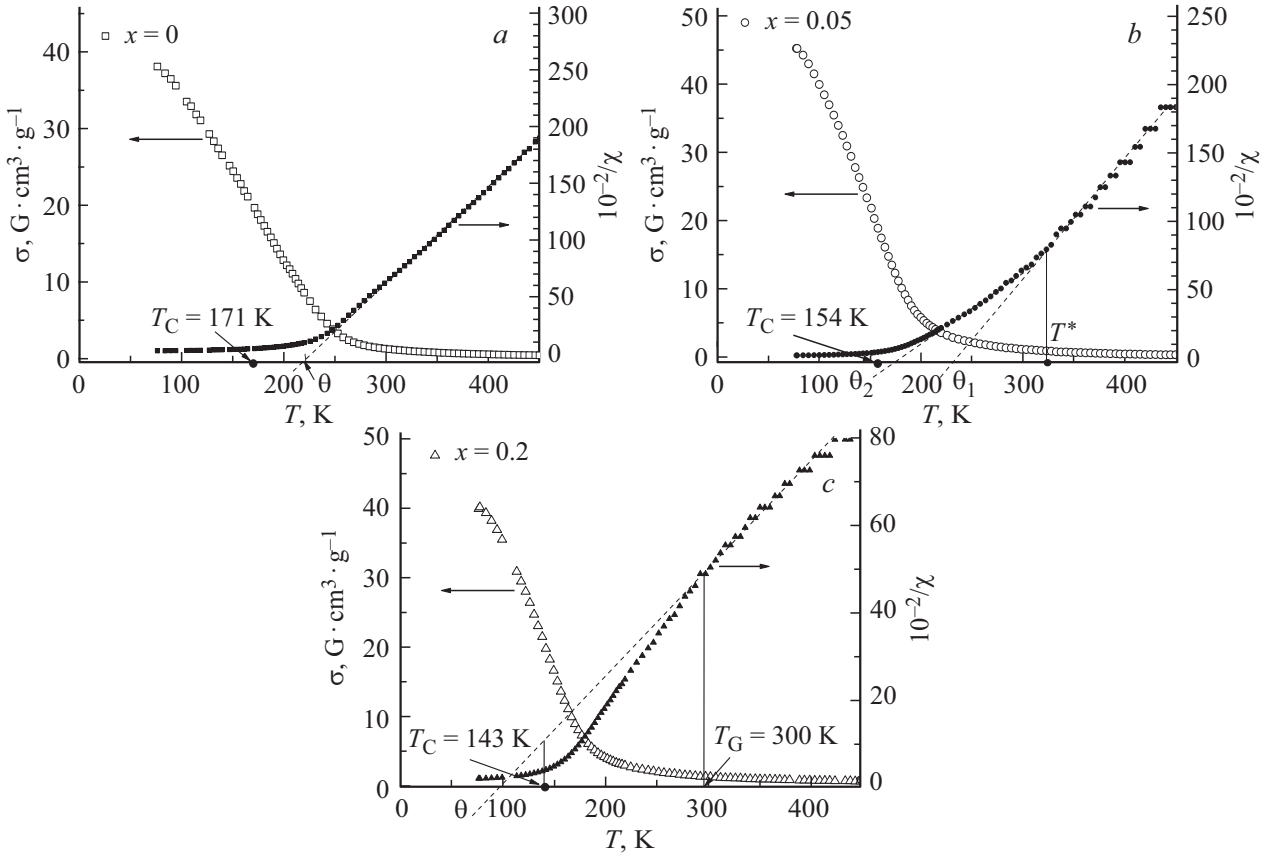


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ образца $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (твердофазный синтез) при $x = 0$ (a), 0.05 (b) и 0.2 (c); T^* — температура возникновения второй ФМ-фазы, для которой $\Theta = \Theta_2$.

определения T_C более корректен, поскольку для систем, содержащих помимо ФМ-фазы также и АФМ-фазу, значение температуры Кюри отвечает участку зависимости $\sigma(T)$ с наиболее резким уменьшением намагниченности с температурой.

С ростом содержания Bi^{3+} температура магнитного упорядочения уменьшается: $T_C^{(2)}$ составляет 171, 154 и 143 K при значениях x, соответственно, 0, 0.05 и 0.2.

4. Существование фазы, подобной фазе Гриффитса, в лантан-висмутовых манганитах

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma(T)$ и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для образцов составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.2), изготовленных методом твердофазного синтеза, показаны на рис. 2. В „чистом“ манганите лантана $LaMnO_3$ не было обнаружено отклонений $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри–Вейсса $1/\chi = (T - \Theta)/C$ при $T > T_C$, что характерно для однородного ПМ (рис. 2, a). ПМ-температура Кюри Θ определялась по точке пересечения продолжения экспериментального графика с осью абсцисс (Θ — параметр, показывающий, какое из магнитных взаимодействий преобладает в системе). Анализ поведения $\chi^{-1}(T)$ для всех составов дает положительное значение ПМ-температуры Кюри ($\Theta > 0$), что согласуется с преобладанием ферромагнитных обменных взаимодействий между ионами марганца над антиферромагнитными.

Вид зависимостей $\chi^{-1}(T)$ для составов, содержащих висмут, свидетельствует о неоднородности магнитного состояния выше T_C. При наименьшем легировании $x = 0.05$ зависимость $\chi^{-1}(T)$ в ПМ-области может быть разбита на два прямолинейных участка с разными наклонами к оси температур, следовательно, с разными ПМ-температурами Кюри Θ, что соответствует двум ФМ-фазам, для которых $\Theta_1 > \Theta_2$ (рис. 2, b).

Для $Bi_{0.2}La_{0.8}MnO_3$ на температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ наблюдается отклонение от линейной зависимости вблизи T_C с характерным прогибом вниз, что отвечает фазе, подобной фазе Гриффитса (т. е. магнитно разупорядоченному состоянию или состоянию „спинового стекла“) в области температур $T_C < T < T_G$, где $T_C = 143$ K и $T_G \approx 300$ K (рис. 2, c).

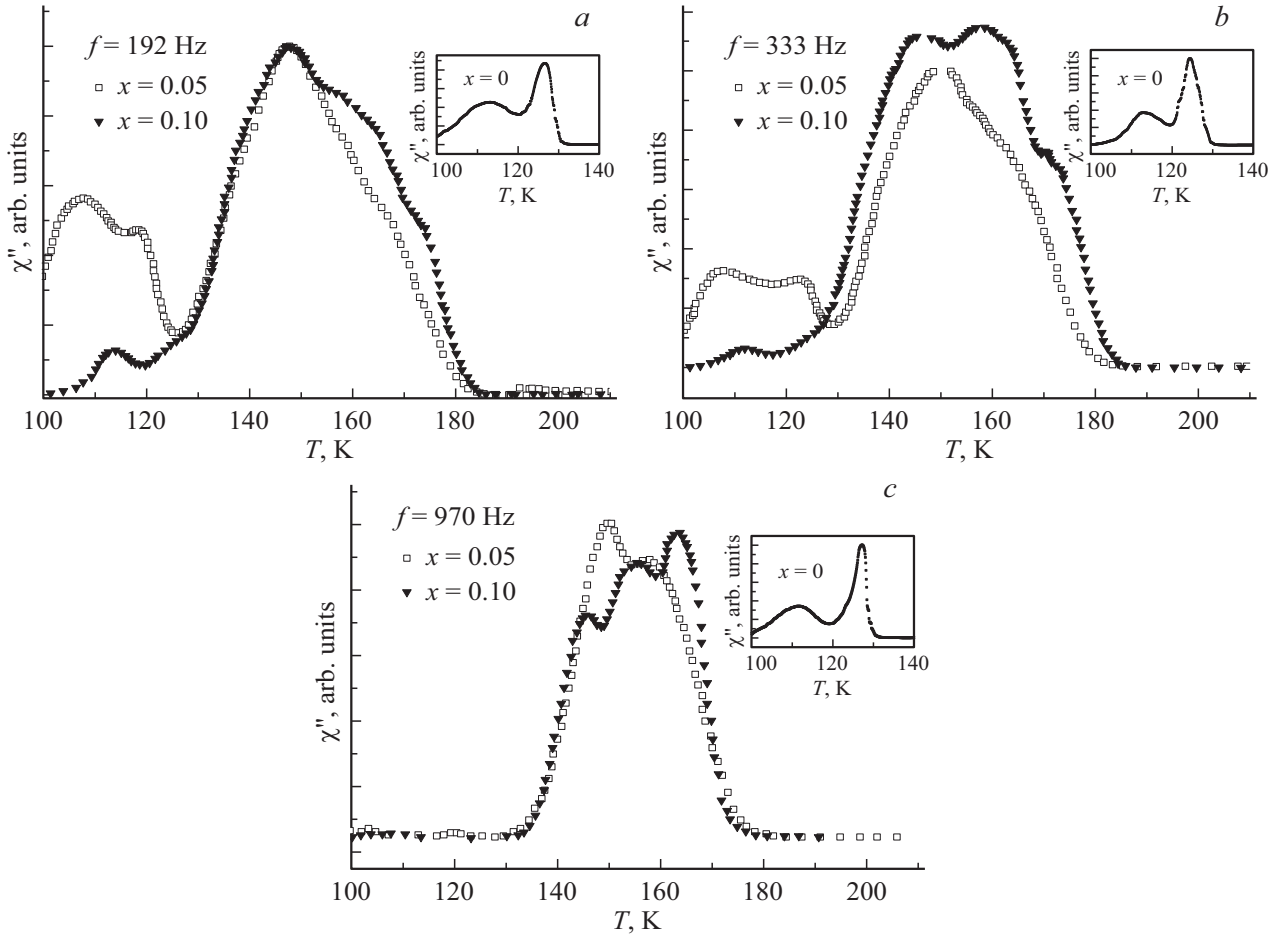


Рис. 3. Температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (золь-гель метод) для частот модуляции 192 (a), 333 (b) и 970 Hz (c). На вставках те же зависимости для $LaMnO_3$.

Состояние „спинового стекла“ является заведомо магнитно неоднородным, и поэтому для выявления всех возможных ФМ-фаз в образцах $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$, полученных как твердофазным методом, так и золь-гель синтезом, применялся метод измерения $\chi''(T)$, который является более чувствительным по сравнению с прямым методом измерения $\chi(T)$ [13–15].

На рис. 3, a–c представлены температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ образцов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0 \le x \le 0.1$), синтезированных золь-гель методом, при трех частотах модуляции. На вставках рис. 3 показана зависимость $\chi''(T)$ для „чистого“ $LaMnO_3$, на которой наблюдаются два узких максимума при $T_C \approx 113$ и 127 K. Но для составов, содержащих висмут, вид зависимостей претерпевает значительные изменения.

В высокотемпературном диапазоне $150 < T < 170$ K наблюдаются новые максимумы $\chi''(T)$, причем для состава $x = 0.05$ наблюдается два максимума, а для $x = 0.02$ — три максимума [13–15]. Этот температурный диапазон соответствует фазе, подобной фазе Гриффитса, определенной по температурным зависимостям $\chi^{-1}(T)$ для составов, изготовленных твердофазным синтезом. Т. е., в данном случае наблюдается поведение „вмороженных“ кластеров в ПМ-области в фазе, подобной фазе Гриффитса. Вклад в кривые от $LaMnO_3$ с ростом частоты модуляции и с увеличением содержания висмута подавляется, что характерно для „спинового стекла“. При частоте модуляции 970 Hz этот вклад практически не проявляется, зато четко определяются положения высокотемпературных максимумов, соответствующих трем ФМ-фазам (кластерам).

В работе [23] фаза Гриффитса в нано- и поликристаллических лантан-кальциевых манганитах экспериментально изучалась как методом измерения магнитной восприимчивости на переменном токе, так и методом электронного спинового резонанса. Оба метода выявляют характерные особенности фазы, подобной фазе Гриффитса, и независимо подтверждают, что в нанокристаллическом манганите выше температуры Кюри в парамагнитной области существуют небольшие магнитные кластеры с ближним магнитным упорядочением. Структурное и магнитное разупорядочение, присущее нанокристаллическим твердым телам, включает в себя распределение локальных магнитных параметров, таких

как, например, локальная температура Кюри и локальная намагниченность [23].

Это подтверждает результаты настоящей работы: для слабомагнитных образцов, синтезированных золь-гель методом, у которых величина $\sigma(T)$ на порядок меньше $\sigma(T)$ образцов, полученных твердофазным синтезом, неоднородность ФМ-состояния заключается в том, что в температурном интервале фазы, подобной фазе Гриффитса, существует несколько максимумов на зависимости $\chi''(T)$, каждый из которых определяет T_C соответствующей ФМ-фазы.

Разнообразие и сосуществование нескольких магнитных взаимодействий и структурных искажений, обусловленных внесением висмута в виде легирующей добавки, создает магнитный беспорядок в системе $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$, который реализуется при $x \geq 0.1$ в фазе, подобной фазе Гриффитса, в виде ФМ-кластеров в ПМ-матрице. Для образцов, изготовленных методом твердофазного синтеза, исследования методом измерения $\chi''(T)$ проявляют только один уширенный максимум в диапазоне $150 < T < 170$ K и не позволяют выделить отдельные максимумы, которые наблюдались для золь-гель образцов.

Наличие нескольких максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ при $150 < T < 170$ K, вероятнее всего, связано с тем, что в структуре $BiMnO_3$ имеются три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных Mn–O–Mn-связей, четыре из которых являются ферромагнитными [3]. Поэтому в образцах возникают ФМ-кластеры с разными значениями T_C и разными направлениями магнитных моментов (происходит перемешивание орбитальных упорядочений 2D и 3D $LaMnO_3$ и $BiMnO_3$). Такой беспорядок в слоистой структуре $LaMnO_3$ может быть ответственным за зарождение и стабилизацию фазы, подобной фазе Гриффитса. В работе [24] также рассматривается роль аккомодационной деформации в возникновении фазы, подобной фазе Гриффитса, в La-дефицитных манганитах $La_{1-x}MnO_{3+\delta}$.

При легировании $LaMnO_3$ ионами Bi^{3+} происходит стабилизация локальных структурных искажений, для которых более предпочтительным является упорядочение d_{z^2}-орбиталей ионов Mn^{3+}, которое наблюдается у $BiMnO_3$ [3]. Возможны следующие причины этих структурных искажений: 1) более ковалентные по сравнению с La–O связи Bi–O влияют на взаимодействие иона кислорода с ионами марганца; 2) наличие изолированных пар $6s^2$-электронов на внешних электронных оболочках ионов Bi^{3+} ответственно за их смещение вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки, а это значит, что помимо двухмерного орбитального упорядочения, характерного для $LaMnO_3$, появляются локальные участки искажений структуры с орбитальным упорядочением, характерным для $BiMnO_3$.

5. Заключение

1. Поликристаллические образцы слаболегированных висмутом манганитов лантана $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ $(0 \leq x \leq 0.2)$ получены методом твердофазного синтеза и золь-гель методом.

2. Поскольку характер орбитального упорядочения в $LaMnO_3$ и $BiMnO_3$ существенно различается, замещение одного катиона другим приводит к орбитально разупорядоченному состоянию, результатом чего является фрустрация магнитных взаимодействий в области промежуточных составов.

3. В зависимости от метода синтеза можно получать слаболегированные составы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ с разным уровнем проявления магнитных характеристик. Метод твердофазного синтеза позволяет получать образцы, в которых по отклонению зависимости $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри–Вейсса идентифицируется фаза, подобная фазе Гриффитса, состоящая из разупорядоченных ФМ-кластеров в ПМ-матрице в состоянии „спинового стекла“ в диапазоне температур $T_C < T < T_G$, где $T_C = 143$ K и $T_G \approx 300$ K (для $x \leq 0.2$).

4. В образцах, синтезированных золь-гель методом, благодаря равномерному распределению легирующей добавки по объему образца, проявляются тонкие особенности магнитных свойств, которые отсутствуют в составах, полученных методом твердофазного синтеза. Золь-гель метод и метод твердофазного синтеза, дополняя друг друга, подтверждают существование фазы, подобной фазе Гриффитса, в слаболегированных висмутом манганитах лантана.

5. Исследование зависимости $\chi''(T)$ показало присутствие в системе $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ трех ФМ-фаз с температурами Кюри в высокотемпературном интервале от 150 до 170 K, что связано с наличием трех неэквивалентных позиций иона Mn^{3+} в структуре $BiMnO_3$. Все эти три ФМ-фазы находятся в температурном диапазоне фазы Гриффитса.

6. Фаза, подобная фазе Гриффитса, наблюдаемая в слаболегированных висмутом манганитах лантана, появляется не из-за отсутствия некоторых ФМ-связей, а вследствие частичного изменения орбитального упорядочения этих связей с 2D на 3D и сосуществования двух типов упорядочения в этой системе.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.B. Goodenough. Rep. Prog. Phys. **67**, 1915 (2004).
[2] С.М. Дунаевский. ФТТ **46**, *2*, 193 (2004).
[3] A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C.N.R. Rao. Phys. Rev. B **66**, 064425 (2002).
[4] G.L. Pascut, K. Haule. Phys. Rev. B **107**, 045147 (2023).

[5] L.E. Gonchar, A.E. Nikiforov. Phys. Rev. B **88**, 094401 (2013).
[6] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono. J. Solid State Chem. **145**, 639 (1999).
[7] И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, Г. Шимчак, М.Ю. Шведун. ФНТ **28**, 790 (2002).
[8] D.P. Joseph, J.W. Lin, N.P. Kumar, W.C. Chen, J.T. Lin. J. Magn. Magn. Mater. **418**, 68 (2016).
[9] A.K. Kundu, Md.M. Seikh, P. Nautiyal. J. Magn. Magn. Mater. **378**, 506 (2015).
[10] Д. Гудинаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 328 с.
[11] C. Zener. Phys. Rev. **82**, *3*, 403 (1951).
[12] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar. Adv. Phys. **48**, *2*, 167 (1999).
[13] Т.Н. Тарасенко, З.Ф. Кравченко, В.В. Бурховецкий, А.С. Мазур, В.И. Каменев, А.И. Линник. Изв. РАН. Сер. Физ. **81**, *3*, 344 (2017).
[14] Т.Н. Тарасенко, А.И. Линник, В.И. Вальков, В.В. Бурховецкий, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, А.С. Мазур. ФТВД **27**, *3*, 101 (2017).
[15] Т.Н. Тарасенко, А.И. Линник, В.И. Вальков, В.В. Бурховецкий, З.Ф. Кравченко, В.И. Каменев, А.С. Мазур. Труды Кольского научного центра РАН **2**, *9*, 743 (2018).
[16] В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, М. Товар, Г. Шимчак. ЖЭТФ **130**, *1*, 64 (2006).
[17] А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Д.И. Подъяловский, Т.И. Полек, Т.Н. Тарасенко, В.И. Каменев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **9**, *1*, 115 (2011).
[18] R.B. Griffiths. Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
[19] A.J. Bray. Phys. Rev. Lett. **59**, 586 (1987).
[20] В.Н. Криворучко. ФНТ **40**, 756 (2014).
[21] R.M. Eremina. Appl. Magn. Reson. **56**, 559 (2025).
[22] Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник, В.Т. Довгий, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. ФТТ **53**, *5*, 899 (2011).
[23] M. Pekala, J. Szydlowska, K. Pekala, V. Drozd. J. Alloys Compd. **685**, 237 (2016).
[24] A.N. Ulanov, N.E. Pismenova, D.S. Yang, V.N. Krivoruchko, G.G. Levchenko. J. Alloys Compd. **550**, 124 (2013).

Редактор Е.Ю. Флегонтова