

05,11

Магнитные и транспортные свойства зарядово-упорядоченного манганита $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

© В.А. Рыжов¹, А.В. Лазута¹, И.А. Киселев¹, В.П. Хавронин¹, И.О. Троянчук², С.В. Труханов²¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина, Ленинградская обл., Россия² Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии, Минск, Белоруссия

E-mail: ryzhov@omrb.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2010 г.)

Проведено исследование транспортных свойств, ac -восприимчивости χ и спектров ЭПР для изоляторного поликристаллического манганита $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, испытывающего орбитальное (О) и зарядовое (З) упорядочение ниже $T_{CO} \sim 250$ К, приводящее к установлению антиферромагнитного (АФ) порядка ниже $T_N \approx 155$ К. Зависимость $\chi'(T)$ выше $T_C \sim 110$ К свидетельствует о присутствии в образце фазы, претерпевающей переход второго рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние. В окрестности T_C наблюдается эффект колоссального магнетосопротивления. Характеристики спектров ЭПР чувствительны к развитию О/З и АФ-упорядочений и имеют особенности при T_{CO} и T_N . В температурной зависимости g -фактора между T_{CO} и T_N имеется характерная точка, которая может быть связана с появлением электрической поляризации, обнаруженной в данном классе манганитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-01509-а).

1. Введение

Интерес к исследованию допированных перовскитных манганитов обусловлен их необычными электронными и магнитными свойствами, некоторые существенные аспекты которых недостаточно хорошо поняты. К важным дискуссионным вопросам относятся особенности фазового перехода из парамагнитного (П) в ферромагнитное (Ф) состояние и формирование неоднородного магнитного состояния выше T_C , характеризующегося появлением Ф-областей в П-матрице. Они тесно связаны с проблемой перехода металл (М)–изолятор (И) и эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС) [1]. Ранее нами было установлено, что в монокристаллических манганитах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.23$ и 0.25) с ферромагнитным изоляторным (ФИ) основным состоянием критическое поведение соответствовало поведению изотропного ферромагнетика выше $T^* \approx T_C + 20$ К. Ниже T^* наблюдалось аномальное поведение, характеризующееся сильными нелинейными свойствами в слабых полях, обусловленное образованием Ф-кластеров [2,3]. Ферромагнитные кластеры и необычное критическое поведение выше T_C было обнаружено не только в других традиционно допированных манганитах [4–6], но и в $\text{La}_{0.88}\text{MnO}_x$ ($x = 2.91, 2.95$), где допирование осуществлялось нестехиометрией содержания кислорода [7–9]. Во всех этих соединениях при определенном уровне допирования происходил И–М-переход с формированием ферромагнитного металлического (ФМ) основного состояния. Возникает вопрос, образуются ли Ф-кластеры в П-матрице в манганитах, где металлизация не происходит.

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ занимает особенное место в ряду манганитов, допированных дырками ($x \leq 0.5$). В отличие от большинства материалов данного типа в этой системе ферромагнитная металлическая фаза отсутствует. В области $0.15 \leq x < 0.3$ ниже T_C реализуется однородное ФИ-состояние. При $0.3 \leq x < 0.5$ возникает неоднородное магнитное изоляторное основное состояние, где антиферромагнитная (АФ) фаза с псевдо-СЕ-типом упорядочения сосуществует с Ф-фазой [10–12]. Появление АФ-состояния ниже температуры Нееля T_N связано со структурным переходом от орторомбической фазы $Pbnt$ к фазе с более низкой симметрией, имеющим место при T_{CO} ($> T_N > T_C$). Кооперативные ян-теллеровские искажения и соответствующее орбитальное (О) упорядочение развиваются ниже T_{CO} и сопровождаются зарядовым (З) упорядочением. Последнее явление обусловлено частичной зарядовой диспропорциональностью неэквивалентных ионов Mn в низкотемпературной структуре [13,14]. Эффект колоссального магнетосопротивления наблюдается в окрестности T_C для значений $0.2 \leq x < 0.3$ в ФИ-режиме [11,15,16]. В области $0.3 \leq x$ зарядовое упорядочение разрушается магнитным полем порядка нескольких тесла, и происходит переход первого рода из И-состояния в ФМ-состояние [17]. В меньших полях сохраняется И-состояние, в котором при $0.3 \leq x \leq 0.34$ наблюдается КМС, характерное для этого режима [11,15].

Основной задачей работы являлось выяснение вопроса о влиянии отсутствия металлизации, а также формирования О/З и АФ-состояний в этой системе на образование Ф-кластеров выше T_C . В настоящей работе изучена ac -магнитная восприимчивость в интер-

вале $T_C \approx 110\text{--}210\text{ K}$, транспортные свойства и ЭПР (от $130 < T_N \approx 155\text{ K}$ до 300 K) поликристаллического ($x = 1/3$) манганита. Это пограничное соединение, где возникает О/З-упорядочение, приводящее к формированию АФ-фазы, и в то же время образуется развитая Ф-фаза и наблюдается КМС. Как известно, ЭПР является эффективным методом для определения Ф-образований в парамагнитной области в манганитах [5,6,8]. Кроме того, существенно, что ЭПР, будучи чувствительным к симметрии окружения ионов Mn, определяющих спектр, позволяет контролировать процесс О/З-упорядочения [18–20]. Дело в том, что недавно в поликристаллическом $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при отклонении x от 0.5, включая ближайший к нашему соединению состав с $x = 0.35$, был обнаружен новый фазовый переход, связанный с возникновением электрической поляризации [21]. Температура этого перехода $T_{\text{ЕДО}}$ находилась между $T_{\text{СО}}$ и T_N . Появление сегнетоэлектричества возможно, когда О/З-состояние обусловлено упорядочиванием зерновских поляронов (ЗП), представляющих собой два соседних иона Mn, связанных в Mn–Mn-димер переносом e_g -электрона, так что оба иона Mn имеют параллельные спины и среднюю валентность, близкую к 3.5. Эта структура описывается группой без центра инверсии $P2_1nm$ [14,22]. Такая структура с e_g -электроном, локализованным на предпочтительной Mn–O–Mn связи (зерновском поляроне), отличается от состояния с традиционным упорядочением $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$ -ионов, первоначально предполагавшимся для этого соединения (моноклинная группа с центром инверсии $P2_1/m$) [10]. Отметим, что и в этой структуре реальная зарядовая диспропорциональность невелика. Возможно также, что за поляризацию отвечает комбинированное состояние с частичной локализацией e_g -электрона на связи и одним из Mn-ионов в димере [22]. Соответственно интересно было проверить, чувствителен ли спектр ЭПР к сегнетоэлектрическому переходу.

ЭПР поликристаллического и монокристаллического манганитов PrCa близкого состава ($x = 0.36$) исследовался в работе [20] в интервале температур от 180 до 300 K. Ф-кластеров обнаружено не было. Это ожидаемый результат, так как температура их образования в допированных манганитах близка к максимальному значению T_C [5,6], которое примерно равно 130 K для PrCa-системы [11,16]. Что касается О/З-упорядочения, поведение спектров монокристалла и поликристалла разительно различалось. Зависимость g -фактора от температуры монокристалла ниже $T_{\text{СО}}$ носила нетривиальный характер, что указывает на относительно сложный процесс формирования О/З-порядка. Она имела особенность между $T_{\text{СО}}$ и T_N , которая, как увидим далее, может относиться к сегнетоэлектрическому переходу. Авторы работы [20] обсуждали только результаты для поликристалла, где g -фактор лишь слабо менялся с температурой. Небольшое увеличение $g(T)$ при охлаждении от 250 до 180 K объяснялось развитием О/З-упорядочения. В то же время электрическая поляризация была обна-

ружена в поликристаллическом PrCa [21]. Как известно, свойства поликристаллических и монокристаллических образцов могут существенно различаться, особенно в случае фазового разделения. Сходное поведение наблюдается, когда гранулы поликристалла имеют достаточно большой размер. Полученные нами данные ЭПР для поликристалла близки к относящимся к монокристаллу результатам, включая отмеченную выше особенность зависимости $g(T)$.

2. Экспериментальная часть

Образец $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ был получен по обычной керамической технологии. Оксиды Pr_6O_{11} , Mn_2O_3 и карбонат CaCO_3 были взвешены в соответствии с необходимым соотношением катионов ($\text{Pr}:\text{Ca}:\text{Mn} = 2:1:3$) и тщательно перемешаны. Химические смеси перетирались в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта. Так как Pr_6O_{11} достаточно гигроскопичен, перед взвешиванием он был отожжен на воздухе при 1000°C в течение 5 h для удаления влаги и углекислого газа. Полученные таким образом смеси оксидов были спрессованы в таблетки диаметром 2 см и высотой 1.5 см на гидравлическом прессе в стальной прессформе под давлением $\sim 10^8\text{ Pa}$ и отожжены при 1100°C в течение 2 h на воздухе. Затем таблетки вновь перетирались, прессовались и окончательно синтезировались при 1550°C в течение 2 h на воздухе с последующим медленным охлаждением (100°C/h) в печи до комнатной температуры. Во время синтеза образцы находились на платиновой подложке.

Рентгенографический анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при комнатной температуре в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом сканирования $\Delta\theta = 0.03$. Для отфильтровывания K_β -излучения применялся графитовый монохроматор. Результаты свидетельствовали об однофазности образца. Величина содержания кислорода была определена методом термогравиметрического анализа. Абсолютная точность определения кислородного индекса равна ± 0.01 .

Измерения ac -восприимчивости на частоте $f = 95\text{ kHz}$ с амплитудой переменного поля $h_0 = 20\text{ mOe}$ выполнялись традиционным методом [23].

Данные ЭПР были получены на специальном спектрометре для регистрации широких линий с частотой 8.37 GHz, описанном ранее [24]. Сопротивление и магнетосопротивление измерялись стандартным четырехконтактным методом.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из зависимостей $\chi^{(n)}(T)$, представленных на рис. 1, видно, что они отражают только развитие Ф-упорядочения. Поскольку $\chi''/\chi' < 0.06$, имеем $\chi' \approx \chi_0$, где χ_0 — статическая восприимчивость. Определенное по

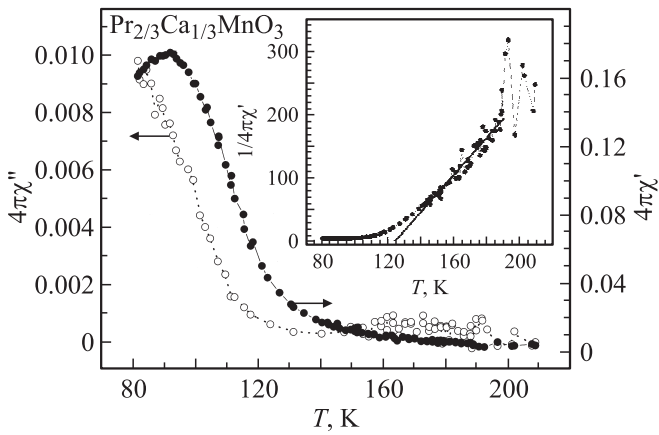


Рис. 1. Зависимости действительной и мнимой частей ac -линейной восприимчивости от температуры. На вставке приведена обратная действительная компонента восприимчивости как функция температуры.

точке перегиба $\chi'(T)$ значение $T_C \approx 110$ К мало отличается от величины 120 К, полученной в работе [12] для того же состава несколькими методами. Поведение $1/\chi'(T)$, показанное на вставке к рис. 1, характерно для ферромагнетика, испытывающего переход второго рода из однородного П- в Ф-состояние, когда $1/\chi'(T)$ отклоняется вверх вблизи T_C от высокотемпературной линейной обратной восприимчивости Кюри–Вейса. Отклонение в противоположную сторону свидетельствовало бы о присутствии Ф-кластеров [4]. Однако, как показывают исследования NdBa манганитов, Ф-кластеры могут существовать и при отсутствии такой особенности [2,3]. Зависимость $\chi'(T)$ нашего образца близка к $\chi'(T)$ в $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($T_C = 129$ К), испытывающему переход второго рода в однородное Ф-состояние [3], но есть несколько отличий. $\chi'(T_C)_{\text{PrCa}}/\chi'(T_C)_{\text{NdBa}} \sim 0.1$, что обусловлено малым объемом Ф-фазы в данном случае. Использование скейлинговой функции для $\chi'(\tau)$ ($\tau = (T - T_C)/T_C$) дает существенное меньшее значение критического индекса $\gamma \approx 0.9$ по сравнению со значением для изотропного ферромагнетика. Причина в том, что в χ' вносит заметный вклад доминирующая АФ-фаза (см. далее), с которой сосуществует парамагнитная орторомбическая фаза, испытывающая переход в Ф-состояние. Можно ожидать, что после выделения АФ-составляющей восстановится нормальное критическое поведение выше T_C для парамагнитной фазы.

Приведенная на рис. 2 зависимость сопротивления $\rho(T)$ качественно не отличается от зависимости в манганите NdBa. Важной новой характерной чертой является излом в $\rho(T)$ при 225 К, что связано с развитием О/З-упорядочения вблизи этой температуры. Отметим также отсутствие особенности вблизи T_C , имеющейся в NdBa-системе. Зависимость магнетосопротивления, представленная на рис. 2, с минимумом несколько ниже T_C близка к зависимости в манганите NdBa. Ясно,

что за КМС отвечает в основном орторомбическая фаза, испытывающая переход в ферромагнитное состояние.

Рассмотрим результаты ЭПР. Спектры ЭПР при некоторых температурах приведены на рис. 3. Они хорошо описываются одним лоренцианом [25]. На рис. 4 представлены температурные зависимости характеристик спектров. Прежде всего отметим, что выше 260 К наблюдается обычное поведение амплитуды $A_S(T)$, скорости спиновой релаксации $\Gamma(T)$ и $g(T)$, характерное для магнетика в парамагнитной области [25]. Далее амплитуда $A_S(T)$ монотонно возрастает с охлаждением примерно как восприимчивость до 155 К, а затем резко падает к 140 К (рис. 4, а). Падение амплитуды обусловлено развитием АФ-упорядочения при $T_N \approx 155$ К, так как псевдо-СЕ-фаза не дает ЭПР-сигнала [18,19]. Определенное таким образом T_N совпадает с данными нейтронной дифракции для $x = 1/3$ поликристалла [12]. Зависимость $g(T)$ ниже 260 К имеет достаточно сложный характер, отражая процессы формирования О/З-упорядоченной фазы при структурном переходе и развитие АФ-упорядочения с понижением температуры. Для интерпретации поведения $g(T)$ естественно использовать имеющиеся данные для монокристаллов с $x = 0.36$ [20] и 0.4 [18] от 180 К до комнатной температуры. Анизотропия спектров в них отсутствовала, и температурную зависимость спектральных параметров можно сопоставить с поведением характеристик сиг-

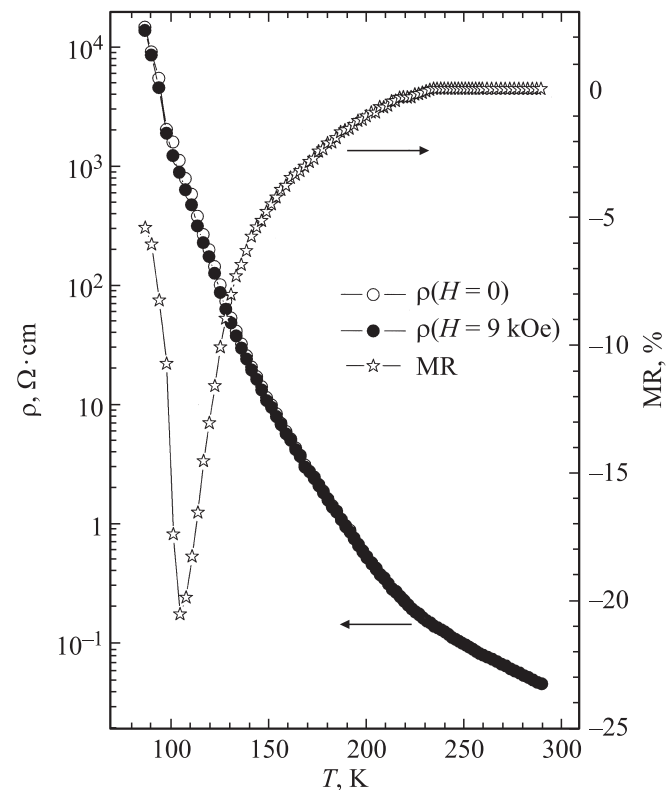


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления ρ и магнетосопротивления $\text{MR} = \{[R(H=9 \text{ kOe}) - R(H=0)]/R(H=0)\} \cdot 100\%$ от температуры.

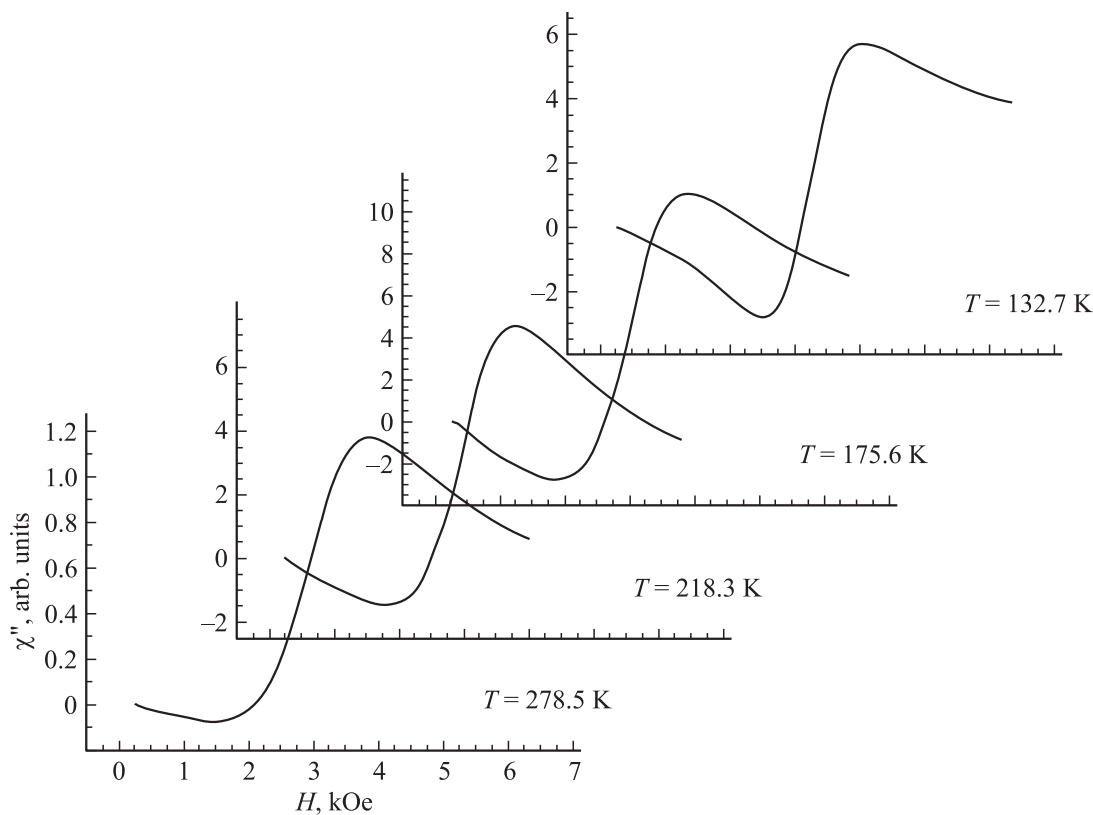


Рис. 3. ЭПР-спектры при различных температурах.

нала поликристалла. На рис. 4, *c* приведены зависимости $g(T)$ нашего образца и монокристалла с $x = 0.36$. С уменьшением температуры g -фактор резко уменьшается, приводя к минимуму в случае поликристалла при 250 К и к началу „полки“ в $g(T)$ монокристалла, что обусловлено началом формирования О/З-состояния при $T_{CO} \sim 250$ К. Дальнейшая эволюция $g(T)$ образцов качественно отличается в одном отношении: $g(T)$ монокристалла после скачка вниз сохраняет постоянное значение при охлаждении до 217 К, а затем скачком достигает прежней величины. Как и в нашем образце, он монотонно возрастает ниже 213 К с уменьшением температуры, достигая максимума при 190 К, и убывает к 180 К. Для определения причины образования максимума обратимся к данным ЭПР, относящимся к монокристаллу с $x = 0.4$, где $g(T)$ практически совпал с результатом для $x = 0.36$ образца (рис. 4, *c*), и была представлена зависимость амплитуды сигнала от температуры [18]. Эта амплитуда также имела максимум при 190 К и затем резко убывала с охлаждением к 180 К, что соответствовало развитию АФ-упорядочения в системе, приводящего к исчезновению сигнала. Опираясь на это наблюдение, можно заключить, что формирование максимума $g(T)$ при 190 К в нашем случае также обусловлено началом формирования АФ-порядка ниже этой температуры в О/З-упорядоченной фазе. Как отмечалось выше, падение амплитуды сигнала происхо-

дит при меньшей температуре, отвечающей $T_N \approx 155$ К, определенной из результатов дифракции нейтронов. Однако, согласно данным релаксации мюонов в том же соединении, некоторая доля АФ-фазы сохраняется вплоть до 180 К [12]. В нашем случае двухфазной системы амплитуда сигнала оказывается менее чувствительной к образованию АФ-упорядочения, чем g -фактор, что и приводит к различию в температурах их максимумов. Эти максимумы в системе с $x = 0.4$ совпадают, так как доля О/З-неупорядоченной фазы в этой системе крайне мала ($< 2\%$).

Рассмотрим формирование О/З-упорядоченной фазы, начинающееся при $T_{CO} \sim 250$ К. Ниже этой температуры, от 240 до 218 К, $g(T)$ монокристалла сохраняет постоянное значение, а затем, после скачка вверх, начинает монотонно возрастать с охлаждением от 213 К до максимума при 190 К (рис. 4, *c*). В зависимости $g(T)$ поликристалла также можно выделить практически те же два интервала с разнохарактерным поведением. В интервале 210–190 К, как и в монокристалле, $g(T)$ возрастает с охлаждением. Во второй области, начинающейся с минимума, отвечающего T_{CO} , $g(T)$ несколько возрастает к 210 К с понижением температуры. Как мы увидим, некоторое различие поведения $g(T)$ нашего образца и монокристалла, имеющееся в этой области, не является принципиальным. Учитывая данное обстоятельство, рассмотрим сначала $g(T)$ монокристалла. Можно ожидать,

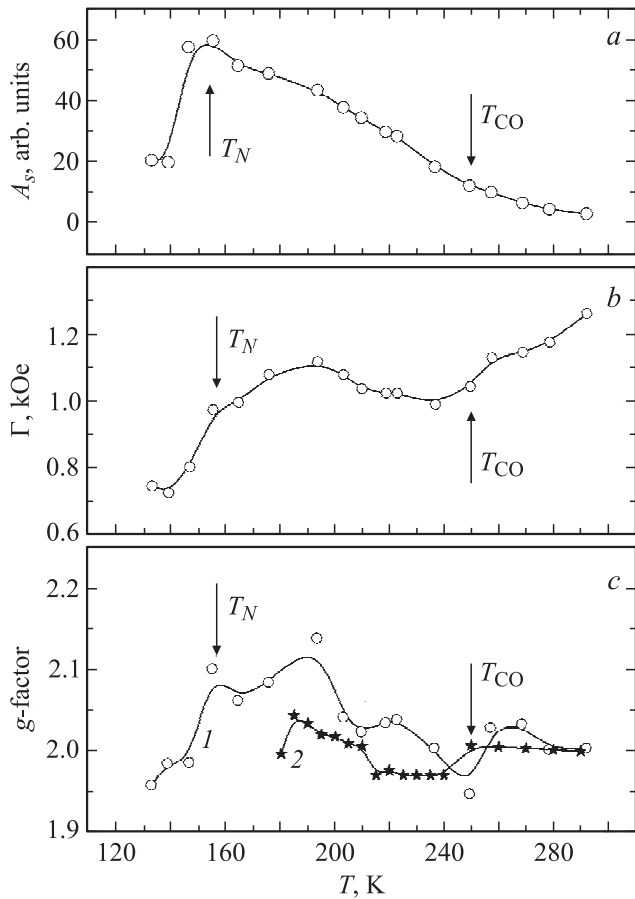


Рис. 4. Зависимости амплитуды A_s (a), ширины Γ (b) и g -фактора (c) сигнала ЭПР от температуры. На части c приведены зависимости $g(T)$ для нашего образца (1) и взятая из работы [20] кривая $g(T)$ для монокристалла $\text{Pr}_{0.64}\text{Ca}_{0.36}\text{MnO}_3$ (2).

что монотонная эволюция $g(T)$ ниже 213 К отвечает поведению сформированного О/З-упорядоченного состояния, тогда как „полка“ в $g(T)$ соответствует переходной области от высокотемпературной к низкотемпературной фазе. В пользу такого сценария свидетельствуют имеющиеся данные для $x = 1/3$ поликристалла, относящиеся к зависимости $\chi(T)$ и дифракции нейтронов [12]. Формирование О/З-упорядоченного состояния приводило к особенности в $1/\chi(T)$ зависимости, являющейся „полкой“ от 250 ($\approx T_{CO}$) до 220 К (аналог особенности в $g(T)$), выше и ниже которой эта функция следовала закону Кюри–Вейса. При этом сверхструктурные дифракционные пики, отвечающие появлению дальнего О/З-порядка, наблюдались только ниже 220 К, соответствующей нижней границе „полки“ в $1/\chi(T)$, что поддерживает описанный выше сценарий. Данный сценарий образования О/З-состояния позволяет понять, почему фазовый переход, связанный с образованием электрической поляризации в манганите PrCa , происходил при T_{EDO} ниже T_{CO} [21]. Дело в том, что, например, в поликристаллическом образце ($x = 0.35$) $T_{CO} \approx 235$ К определялась как верхняя граница „полки“ в $1/\chi(T)$,

тогда как $T_{EDO} \approx 206$ К примерно соответствовала ее нижней границе. Как мы видели на примере соединения с $x = 1/3$, переход к симметрии $P2_1nm$ без центра инверсии, соответствующей формированию областей с дальним порядком, происходит как раз при этой температуре.

Выше мы пришли к соответствию сценариев формирования О/З-упорядоченного состояния, сопоставляя данные $g(T)$ монокристалла и результаты исследования поликристалла, полученные путем магнитных и нейтронографических измерений. Это свидетельствует в пользу того, что разница в зависимости $g(T)$ нашего поликристалла и монокристалла в области формирования ЗП (210–240 К) (рис. 4, c) не является существенной. Причина же различия, как известно, — особенности структурного перехода в поликристалле, связанные с конечными размерами гранул. В гранулированном материале как формирование новой фазы, так и микроструктура образующегося в нашем случае двухфазного состояния отличаются от монокристалла. В результате сходство в температурной эволюции их физических характеристик можно ожидать только при достаточно большом размере гранул. В связи с этим напомним, что в поликристалле с $x = 0.36$, анализировавшемся в работе [20], $g(T)$ лишь слабо возрастал при охлаждении от 250 до 180 К, не имея характерных для монокристалла особенностей.

Отметим, что при структурном переходе в монокристаллическом $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, где О/З-фаза описывалась моноклинной группой, наблюдалась аналогичная PrCa -системе с $x = 0.4$ зависимость $g(T)$ с переходной температурной областью [19]. Таким образом, поведение $g(T)$ не чувствительно к разнице в структуре О/З-состояния, отражая только формирование и развитие дальнего порядка.

Наиболее вероятной причиной изменения характера температурной зависимости g -фактора в О/З-состоянии является кардинальная перемена в типе спиновых флуктуаций в этой области, которые связаны с формированием ферромагнитных спиновых цепочек с антиферромагнитной межцепочечной связью вместо чисто ферромагнитных корреляций выше T_{CO} . Эти флуктуации определенно испытывают сильную температурную зависимость ниже T_{CO} в силу антиферромагнитного перехода при T_N .

Рассмотрим теперь зависимость $\Gamma(T)$. Обычно в допированных манганитах в парамагнитной области $\Gamma(T) \propto 1/(\chi T)$ и убывает с охлаждением [25]. В нашем случае такое поведение наблюдается до минимума при 240 К, ниже которого $\Gamma(T)$ возрастает с понижением температуры вплоть до максимума при 190 К (рис. 4, b). Изменение температурной зависимости обусловлено переходом к О/З-упорядоченному состоянию. Причина такого поведения, как и в случае $g(T)$, скорее всего, связана с изменением характера спиновых корреляций. Выше T_{CO} они носят ферромагнитный характер, тогда как ниже этой температуры формируются ферромагнитные цепочки с антиферромагнитным характером меж-

цепочечного обмена. Максимум $\Gamma(T)$ при 190 К, как и для $g(T)$, связан с развитием ниже этой температуры АФ-порядка в О/З-упорядоченной фазе.

Количественный анализ зависимостей $g(T)$ и $\Gamma(T)$ в О/З-состоянии достаточно сложен. Как известно, сдвиг g -фактора обусловлен спин-орбитальной связью. Однако проблема в том, что e_g -электрон в О/З-состоянии не локализован и поэтому здесь нельзя использовать известные результаты, относящиеся к $g(T)$ для магнетиков с локализованными спинами. С другой стороны, нельзя воспользоваться и моделью зонного диэлектрика для описания О/З-парамагнитного состояния между T_{CO} и T_N , так как такая модель имеется только для О/З-основного состояния [26]. По той же причине невозможно определить $\Gamma(T)$.

Наконец, вплоть до минимальной температуры 130 К не наблюдается характерных деформаций спектра, возникающих прежде всего в низкополевой области, которые обусловлены ферромагнитными кластерами [5,6,8]. Поскольку в нашей системе $T_C \sim 110$ К, ферромагнитные кластеры могут появиться ниже 130 К, и вопрос об их существовании/отсутствии в этой температурной области требует дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] E. Dagotto. *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
- [2] В.А. Рыжов, А.В. Лазута, И.Д. Лузянин, И.И. Ларионов, В.П. Хавронин, Ю.П. Черненко, И.О. Троянчук, Д.Д. Халывин. *ЖЭТФ* **121**, 678 (2002).
- [3] V.A. Ryzhov, A.V. Lazuta, V.P. Khavronin, I.I. Larionov, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin. *Solid State Commun.* **130**, 803 (2004).
- [4] M.B. Salamov, P. Lin, S.H. Chun. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197 203 (2002).
- [5] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.A. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257 202 (2005).
- [6] Р.М. Еремин, И.В. Яцык, Я.М. Муковский, Х.А. Круг фон Нидда, А. Лойдл. *Письма в ЖЭТФ* **85**, 57 (2007).
- [7] V.A. Ryzhov, A.V. Lazuta, I.A. Kiselev, V.P. Khavronin, V.P. Molkanov, I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e159 (2006).
- [8] A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, I.A. Kiselev, Yu.P. Chernenkov, O.P. Smirnov, P.L. Molkanov, I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko. *Functional Mater.* **15**, 178 (2008).
- [9] A.V. Lazuta, V.A. Ryzhov, V.P. Khavronin, Yu.P. Chernenkov, O.P. Smirnov, P.L. Molkanov, I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko. *Functional Mater.* **17**, 11 (2010).
- [10] Z. Jirak, S. Krupica, Z. Simsa, M. Dlouha, S. Vratislav. *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [11] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. *Phys. Rev. B* **60**, 12 191 (1999).
- [12] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M. Respaud, J.M. Broto, J.S. Lord, A. Planes. *Phys. Rev. B* **62**, 3381 (2000).
- [13] A. Daoud-Aladine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M.T. Fernandez-Diaz, A. Revcoleschi. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227 202 (2002).
- [14] L. Wu, R.F. Rlie, Y. Zhu, Ch. Jooss. *Phys. Rev. B* **76**, 174 210 (2007).
- [15] L.M. Fisher, A.V. Kalinov, I.V. Voloshin, N.A. Babushkina, K.I. Kugel, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. B* **68**, 174 403 (2003).
- [16] W. Jiang, X.Z. Zhou, G. Williams, Y. Mukovskii, K. Glazyrin. *Phys. Rev. B* **78**, 144 409 (2008).
- [17] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **53**, R 1689 (1996).
- [18] R. Gupta, J.P. Joshi, S.V. Bhat, A.K. Sood, C.N.R. Rao. *J. Phys. C* **12**, 6919 (2000).
- [19] J.P. Joshi, R. Gupta, A.K. Sood, S.V. Bhat, A.R. Raju, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **65**, 024 410 (2001).
- [20] J.P. Joshi, K.V. Sarathy, A.K. Sood, S.V. Bhat, C.N.R. Rao. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 2869 (2004).
- [21] A.M.L. Lopes, J.P. Araujo, V.S. Amaral, J.G. Correia, Y. Tjmioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155 702 (2008).
- [22] J. Van den Brink, D.I. Khomskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 217 (2008).
- [23] И.Д. Лузянин, В.П. Хавронин. *ЖЭТФ* **85**, 1029 (1983).
- [24] В.А. Рыжов, Е.И. Завацкий, В.А. Соловьев, И.А. Киселев, В.Н. Фомичев, В.А. Бикинцев. *ЖТФ* **65**, 1, 133 (1995).
- [25] V.A. Ryzhov, A.V. Lazuta, O.P. Smirnov, I.A. Kiselev, Yu.P. Chernenkov, S.A. Borisov, I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin. *Phys. Rev. B* **72**, 134 427 (2005).
- [26] G. Giovannetti, S. Kumar, J. van den Brink, S. Picozzi. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 037 601 (2009).