

# Магнитная фазовая диаграмма манганитов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

© И.О. Троянчук, О.С. Мантицкая, А.Н. Чобот

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220076 Минск, Белоруссия

E-mail: troyan@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 8 января 2002 г.)

Проведено исследование магнитных и упругих свойств манганитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Выявлены следующие фазовые превращения: ферромагнетик–спиновое стекло ( $x \geq 0.15$ ), спиновое стекло–зарядово-упорядоченный антиферромагнетик ( $x \geq 0.25$ ). Ферромагнитному состоянию соответствует упорядочение  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Предполагается, что состояние спинового стекла обусловлено локальными статическими ян-теллеровскими искажениями. Антиферромагнитная зарядово-упорядоченная фаза и спин-стекольная разупорядоченная фаза сосуществуют в образцах с  $0.25 < x < 0.32$ , что, возможно, обусловлено мартенситным характером фазового превращения зарядовой порядок–беспорядок. Построена магнитная фазовая диаграмма.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Белоруссия (проект № Ф99-261).

Манганиты типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln — лантаноид, А — щелочно-земельный ион) являются материалами, в которых ярко выражена связь между электрическими и магнитными свойствами. Ряд соединений этого класса проявляет зарядовое и орбитальное упорядочение, что делает их удобными объектами для изучения взаимодействия между орбитальными, зарядовыми и спиновыми типами состояний. Известно, что манганит висмута резко отличается по своим магнитным свойствам от других манганитов на основе редкоземельных ионов [1–7]. Редкоземельные манганиты являются антиферромагнетиками с орторомбически искаженной элементарной ячейкой [8]. Манганит висмута является ферромагнетиком с температурой Кюри 105 К. Элементарная ячейка описывается в триклинной сингонии [1,2]. Несмотря на отличия в магнитных свойствах и кристаллической структуре, манганит висмута, как и редкоземельные манганиты, является диэлектриком. Высказано предположение, что причиной подобного поведения является особый тип орбитального упорядочения, отличный от орбитального упорядочения в редкоземельных манганитах [4]. Структурные исследования, проведенные недавно [9], подтверждают это предположение.

Другим весьма интересным свойством манганита висмута, легированного ионами стронция, является очень высокая температура зарядового упорядочения ( $T_{\text{CO}}$ ) — около 550 К, обнаруженная в составе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Mn}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.5}^{4+})\text{O}_3$  [10,11]. Характерная температура редкоземельных манганитов типа  $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$  находится в интервале 180–250 К [12]. Температура зарядового упорядочения в составе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , хотя и меньше, чем в стронциевой серии, но остается довольно высокой ( $T_{\text{CO}} = 325$  К) [13]. По всей видимости, эти отличия обусловлены более активным участием ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в образовании ковалентной химической связи по сравнению с редкоземельными ионами. Следует отметить, что манганит висмута можно получить только при высоких давлениях. Поэтому получение

качественных образцов является сложной задачей. В настоящее время составы типа  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с содержанием Са более 70% достаточно хорошо изучены, что обусловлено возможностью выращивать монокристаллы [14]. Было показано, что антиферромагнитная фаза G-типа ( $x = 1$ ) переходит в антиферромагнитную фазу C-типа ( $x = 0.85$ ) через промежуточное неоднородное ферромагнитное состояние [15,16]. Практически идентичное поведение при  $x > 0.7$  показывают и редкоземельные манганиты [17]. Специфика висмутовых манганитов проявляется при меньших содержаниях кальция. Хорошо известно, что манганиты типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  по мере увеличения концентрации кальция претерпевают последовательность переходов: орбитально-упорядоченный антиферромагнетик–ферромагнетик–зарядово-упорядоченный антиферромагнетик, тогда как в висмутовых манганитах по мере замещения висмута ионами кальция ферромагнитное состояние переходит в антиферромагнитное. Поэтому цель настоящей работы — установить механизм концентрационных фазовых превращений ферромагнетик–антиферромагнетик и зарядовый беспорядок–порядок в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

## 1. Эксперимент

Составы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x \leq 0.15$  были приготовлены в условиях высоких давлений ( $P = 4$  ГПа,  $T = 800^\circ\text{C}$ ) из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , смешанных в стехиометрическом соотношении. Соединения с  $x \geq 0.2$  получены методом твердофазных реакций на воздухе. С ростом содержания кальция температура синтеза на воздухе повышалась от  $T = 900$  ( $x = 0.25$ ) до  $1150^\circ\text{C}$  ( $x = 0.6$ ). Образцы медленно охлаждались с печью ( $100^\circ\text{C/h}$ ).

Рентгеноструктурный анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{Cg } K_\alpha$ -излучении, показал, что все составы являются однофазными перовскитами.

Магнитные измерения проведены на магнитометре типа Foner. Для исследования упругих свойств измерялась температурная зависимость резонансной частоты  $\nu^2(T)$  при наблюдении механических колебаний в образце. Как известно, квадрат резонансной частоты пропорционален модулю Юнга. Скорость изменения температуры равна  $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Исследования проводились на образцах в форме цилиндра длиной  $50\text{ mm}$  и диаметром  $6\text{ mm}$ . Электропроводность измерялась стандартным четырехконтактным методом. Для этого использовались индиевые контакты, нанесенные с помощью ультразвука.

## 2. Обсуждение полученных результатов

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образцы системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.6$  характеризовались моноклинной элементарной ячейкой. Объем элементарной ячейки плавно уменьшался по мере возрастания содержания кальция вследствие перехода части ионов трехвалентного марганца в ионы четырехвалентного марганца, имеющие значительно меньший ионный радиус. Соединение  $\text{BiMnO}_3$ , полученное нами, имеет температуру Кюри  $104\text{ K}$  и магнитный момент, оцененный из полевых зависимостей намагниченности, около  $3.3\mu_B/\text{Mn}^{3+}$ , что хорошо согласуется с литературными данными. Небольшие замещения  $\text{Bi}^{3+}$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  приводят к резкому ослаблению ферромагнитных обменных взаимодействий и стабилизируют антиферромагнитную часть обменных взаимодействий. Это поведение находится в резком контрасте со свойствами редкоземельных манганитов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ), в которых замещение небольшой части ионов  $\text{Ln}$  ионами  $\text{Ca}$  (10%) стабилизирует ферромагнитное состояние [18]. Состав  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  характеризуется точкой Кюри  $70\text{ K}$  и магнитным моментом около  $2.0\mu_B/\text{Mn}^{3+}$ . Намагниченность не достигает насыщения в полях до  $16\text{ kOe}$ , что характерно для неоднородных ферромагнетиков. Дальний ферромагнитный порядок, по-видимому, разрушен в составах  $0.15 \leq x \leq 0.25$ . Это следует из измерения температурных  $M(T)$  и полевых зависимостей  $M(H)$  намагниченности, полученных после охлаждения в различных режимах. На рис. 1 приведены результаты исследования намагниченности образца  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ , выполненного при отогреве в поле  $100\text{ Oe}$  после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC). ZFC-зависимость имеет максимум вблизи  $T = 40\text{ K}$ . При этой температуре обнаружен излом на кривой FC-намагниченности. Выше температуры  $40\text{ K}$  кривые ZFC и FC практически совпадают. Такая зависимость типична для спиновых стекол. Намагниченность в поле  $H = 15\text{ kOe}$  далека от насыщения, что подтверждает это предположение (рис. 2). Другая особенность, которую следует отметить, это значительное возрастание магнитной восприимчивости при температуре, близкой к  $90\text{ K}$  (рис. 3). Мы трак-

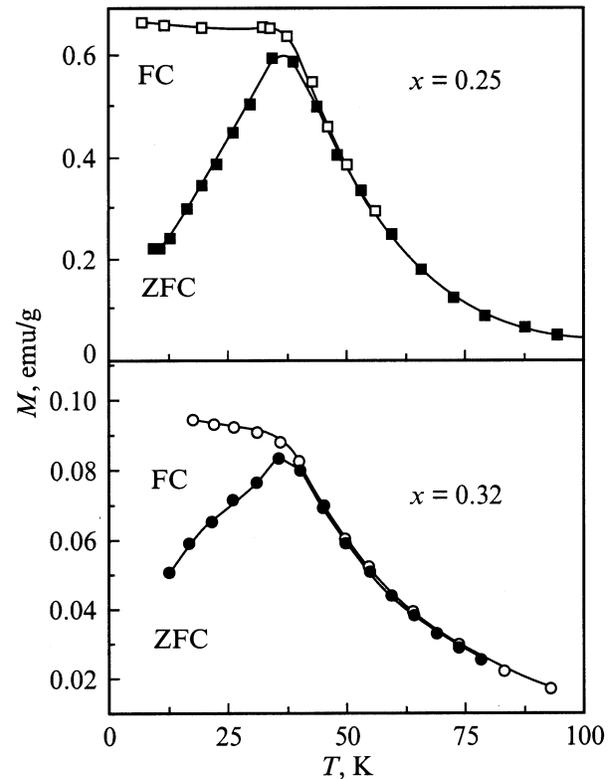


Рис. 1. ZFC- и FC-намагниченности в зависимости от температуры для составов  $x = 0.25$  и  $0.32$ .

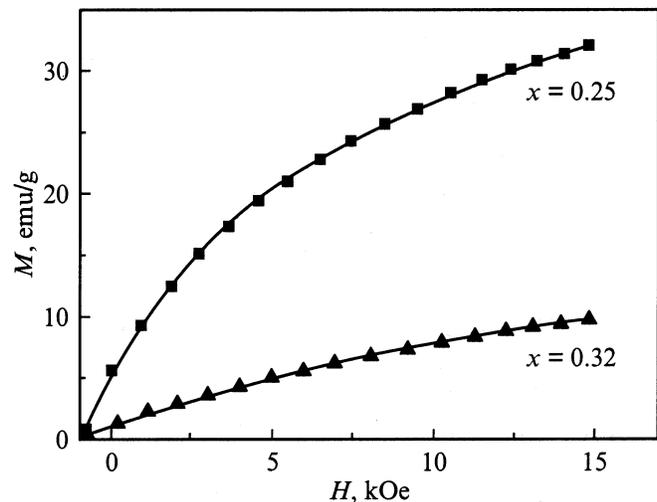


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности составов  $x = 0.25$  и  $0.32$  при  $T = 5\text{ K}$ .

туем этот факт как свидетельство образования суперпарамагнитных кластеров с типом ближнего магнитного порядка, свойственного  $\text{BiMnO}_3$ .

Магнитные свойства состава  $x = 0.32$  в некоторых аспектах напоминают свойства состава  $x = 0.25$ . FC- и ZFC-намагниченности также расходятся при температуре  $40\text{ K}$ , при которой ZFC-кривая имеет максимум

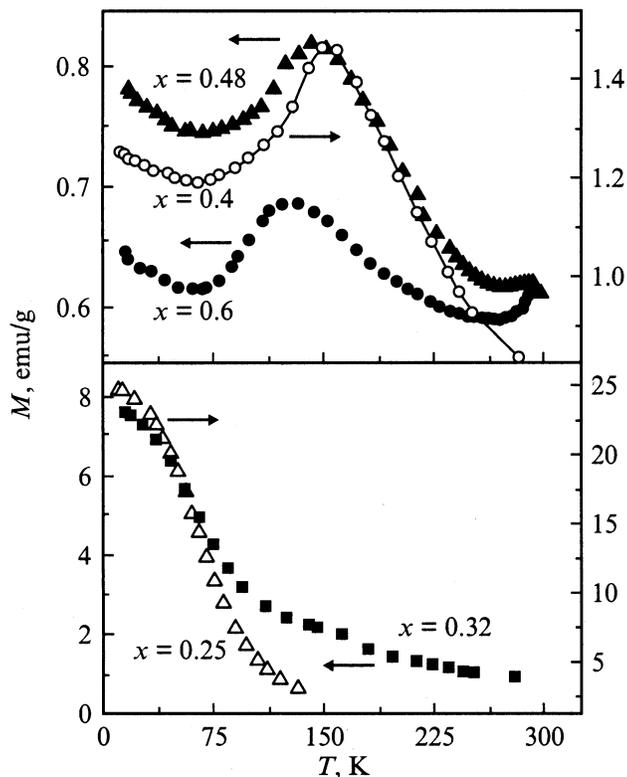


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности в поле  $H = 10$  кОе составов  $x = 0.25, 0.32, 0.4, 0.48, 0.6$ .

(рис. 1). Однако магнитная восприимчивость сильно уменьшается, зависимость  $M(H)$  становится более близкой к линейной (рис. 2). Другой интересный факт, который следует отметить, это появление слабо выраженного аномального поведения вблизи температуры Нееля  $T_N = 160$  К (рис. 3). В образце  $x = 0.4$  эта аномалия превращается в ярко выраженный максимум. По мере увеличения содержания кальция максимум намагниченности постепенно смещается в область низких температур. Естественно связать его с температурой антиферромагнитного упорядочения. Однако следует отметить, что аномальное поведение намагниченности, обусловленное антиферромагнитным упорядочением, в редкоземельных манганитах  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  выражено гораздо менее ярко [19]. По-видимому, данный факт связан с тем, что процессы магнитного упорядочения в висмутовых и редкоземельных манганитах происходят в различных условиях. В образцах  $x = 0.48$  и  $0.6$  по мере приближения к комнатной температуре магнитная восприимчивость опять начинает увеличиваться, что указывает на появление еще одного фазового превращения при температуре несколько выше комнатной.

Дополнительная информация получена из исследования упругих свойств (рис. 4). Для всех образцов в интервале концентраций  $0.25 \leq x \leq 0.6$  на кривой  $\nu^2(T)$  наблюдался минимум модуля Юнга, вблизи которого резко возрастало затухание. Аномальное поведение мож-

но связать с наличием кристаллоструктурного фазового превращения. Температура этого фазового превращения плавно увеличивалась по мере возрастания содержания кальция от  $T_{\text{CO}} = 267$  К ( $x = 0.25$ ) до  $325$  К ( $x = 0.6$ ). Затем наблюдалось довольно быстрое уменьшение температуры, при которой модуль Юнга достигал минимальной величины.

Температурные зависимости электрического сопротивления указывали на полупроводниковый характер проводимости. Вблизи температур, при которых наблюдался минимум модуля Юнга, для составов  $0.48 \leq x \leq 0.6$  обнаружен скачок электропроводности, однако в высокотемпературной фазе проводимость оставалась полупроводниковой.

Хорошо известно, что замещение марганца на хром в зарядово-упорядоченных манганитах может привести к разрушению зарядового упорядочения и переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное [20]. Поэтому мы предприняли изучение системы  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{O}_3$ . Однако на рентгенограммах образцов с  $y > 0.05$  мы обнаружили дополнительные линии, которые обусловлены примесными фазами. Из этого можно заключить, что, в отличие от редкоземельных манганитов, в висмутовых манганитах при атмосферном давлении твердые растворы типа  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  не образуются.

На рис. 5 представлена магнитная фазовая диаграмма манганитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , построенная по результатам проведенных исследований. По мере увеличения содержания кальция в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  обнаружены три различных типа магнитных состояний: ферромагнитное ( $x \leq 0.1$ ), спиновое стекло ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ ) и антиферромагнитное ( $x > 0.25$ ). В случае антиферромагнитных составов температуры магнитного упорядочения и кристаллоструктурного превращения слабо меняются в интервале концентраций от  $x = 0.25$  до  $0.6$ . Ферромагнитное упорядочение в  $\text{BiMnO}_3$ , скорее всего, обусловлено кооперативным упорядочением

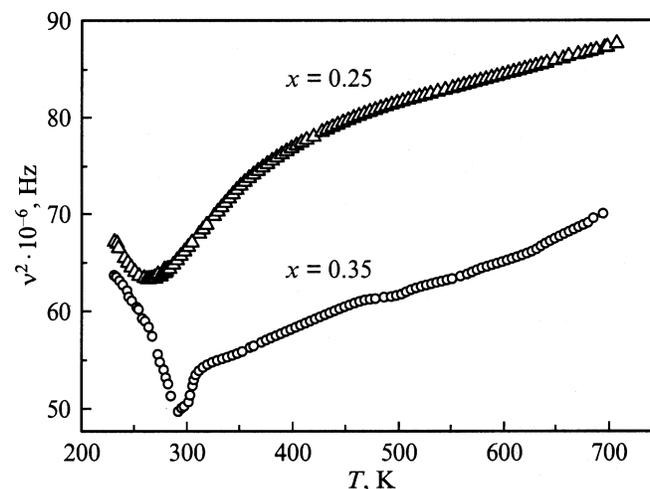
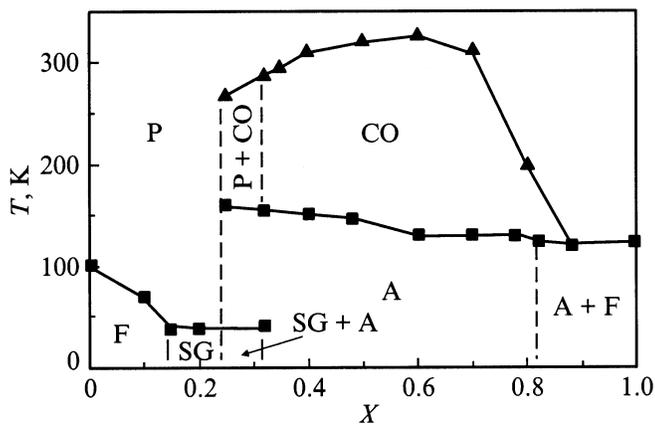


Рис. 4. Температурная зависимость квадрата резонансной частоты составов  $x = 0.25$  и  $0.32$ .



**Рис. 5.** Магнитная фазовая диаграмма манганитов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ : F — ферромагнитная фаза, P — парамагнитная фаза, CO — зарядово-упорядоченная фаза, A — антиферромагнитная фаза, SG — спиновое стекло.

орбиталей  $d_{x^2-y^2}$  [4,9]. При таком типе орбитального упорядочения, согласно правилам Гуденафа–Канамори, ферромагнитное упорядочение становится более выгодным по сравнению с антиферромагнитным. Напомним, что в редкоземельных манганитах реализуется орбитальное упорядочение типа  $d_{z^2}$ , стабилизирующее антиферромагнитную структуру A-типа [21]. Температура орбитального разупорядочения в  $\text{BiMnO}_3$ , по-видимому довольно высока — около 760 К. Именно при этой температуре наблюдалось выделение скрытой теплоты превращения [7]. Замена ионов висмута на ионы кальция ведет к появлению ионов четырехвалентного марганца, что должно сопровождаться разрушением орбитального упорядочения вследствие появления не ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в решетке. Однако, согласно рассмотрению Гуденафа [21], орбитально-разупорядоченная фаза в манганитах должна быть ферромагнитной, тогда как мы наблюдали состояние типа спинового стекла. Прямой переход из антиферромагнитной фазы в фазу спинового стекла, минуя ферромагнитную фазу, наблюдался в системах редкоземельных манганитов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.12$ ) [22,23]. Следует отметить, что примерно при такой концентрации щелочно-земельных ионов происходит переход из ферромагнитного состояния в состояние типа спинового стекла в  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

Существуют разные точки зрения на природу обменных взаимодействий в манганитах [4,21]. Антиферромагнитное состояние, безусловно, возникает в результате сверхобменных взаимодействий через кислород типа  $\text{Mn-O-Mn}$ . Большинство исследователей полагает, что ферромагнитное состояние в манганитах является результатом „двойного обмена“ т.е. прямых переходов носителей заряда между различными узлами решетки. Для реализации такого механизма обменных взаимодействий необходимы ионы марганца различной валентности и высокая проводимость. Наличие разновалентных ионов марганца не является достаточным условием для высо-

кой проводимости, для которой необходимо также сильное перекрытие  $3d$ -орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода. Считается, что этот параметр контролируется углом связи  $\text{Mn-O-Mn}$  [4,21]. Чем больше по размерам ион лантаноида, тем больше угол  $\text{Mn-O-Mn}$ , шире  $3d$ -зона и соответственно выше температура магнитного упорядочения и проводимость. Замечено, что магнитное состояние манганитов зависит также от разницы между ионными радиусами щелочно-земельного иона и лантаноида. Большая разница в радиусах, как правило, уменьшает температуру магнитного упорядочения вследствие конкуренции разного типа обменных взаимодействий, которым соответствует большая разница в углах  $\text{Mn-O-Mn}$ . Поэтому в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , где средний радиус катионов Y и Ca в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , реализуется состояние спинового стекла [22,23]. Однако во всех редкоземельных манганитах обменное взаимодействие  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  в орбитально-разупорядоченной фазе, по-видимому, является ферромагнитным. Углы  $\text{Mn-O-Mn}$  в манганитах на основе ионов висмута достаточно велики, о чем свидетельствуют кристаллоструктурные исследования [9] и довольно высокая температура Кюри  $\text{BiMnO}$ . Следовательно, в случае орбитально-разупорядоченной фазы можно ожидать доминирование ферромагнитной части обменных взаимодействий, что противоречит эксперименту. Поэтому мы полагаем, что в системе  $\text{BiMnO}_3$  в интервале концентраций  $0.1 \leq x \leq 0.3$ , в отличие от редкоземельных манганитов, орбитально-разупорядоченная фаза не реализуется. Скорее всего, состояние спинового стекла в системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  реализуется в результате конкуренции между ферромагнитными взаимодействиями в кластерах по типу  $\text{BiMnO}_3$  и антиферромагнитными взаимодействиями в кластерах, в которых орбитали ионов  $\text{Mn}^{3+}$  заморожены в случайном направлении. По мере увеличения концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  появляется новый тип антиферромагнитных кластеров, по-видимому, обусловленных зарядовым упорядочением. На существование в составе  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  большого размера кластеров, зарядово-упорядоченных по типу  $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , указывают результаты исследования его упругих свойств (рис. 5). Несмотря на наличие основного состояния типа спинового стекла, имеется некоторая доля состояний с ближним порядком по типу зарядово-упорядоченной фазы, о чем свидетельствует близость по температуре минимумов модуля Юнга составов  $x = 0.25$  и  $0.35$ . Полагаем, что исключительно высокая стабильность орбитально и зарядово-упорядоченных состояний в висмутовых манганитах обусловлена сильно анизотропным характером ковалентных связей  $\text{Bi-O}$ .

Следующий факт, который следует отметить, это несоответствие результатов наших исследований упругих свойств с результатами кристаллоструктурных исследований работы [24]. Согласно данным [24], соединения  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в интервале концентраций  $0.2 \leq x \leq 0.4$  выше комнатной температуры претерпевают кристалло-

структурное фазовое превращение с измерением типа симметрии. Однако мы наблюдали только низкотемпературное фазовое превращение, безусловно, связанное с образованием зарядово-упорядоченной фазы.

В заключение рассмотрим природу неоднородных состояний в манганитах вблизи концентрационных фазовых превращений. Существуют разные точки зрения: неоднородные магнитные состояния реализуются в результате электронного фазового расслоения [25] или химической неоднородности. В случае электронного фазового расслоения кластеры ферромагнитной фазы должны быть очень малы вследствие противодействия такому типу фазового расслоения энергии, связанной с электростатическим отталкиванием между носителями заряда одного знака. Электронно-микроскопические и нейтронографические исследования выявили сосуществование фаз с характерными размерами больше  $1000 \text{ \AA}$  [26]. Спектроскопические исследования указывают на высокую степень химической однородности составов [27]. Полагаем, что неоднородные фазовые состояния вблизи границ концентрационных фазовых превращений могут быть результатом мартенситной природы фазовых превращений. При таком подходе обе фазы слабо отличаются по химическому составу и концентрации носителей заряда. В пользу этого предположения свидетельствуют экспериментальные факты, указывающие на то, что орбитальное и зарядовое упорядочения в манганитах являются мартенситными фазовыми превращениями [27,28]. Каждому типу орбитального и зарядового порядка соответствует определенная магнитная структура [4,21].

## Список литературы

- [1] Ю.Я. Томашпольский, Е.В. Зубова, К.П. Бурдина, Ю.Н. Веневцев. Изв. АН ССР. Неорганич. материалы **3**, 11, 2132 (1967).
- [2] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono. J. Phys. Soc. Jap. **20**, 1529 (1965).
- [3] В.А. Боков, Н.А. Мильникова, С.А. Кизжаев, М.Ф. Брыжжина, И.А. Григорян. ФТТ **7**, 12, 3695 (1965).
- [4] И.О. Троянчук, Н.В. Каспер, О.С. Мантыцкая, С.П. Пастушок. ЖЭТФ **105**, 2, 239 (1994).
- [5] I.O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, E.F. Shapovalova. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 11 205 (1996).
- [6] И.О. Троянчук, В.Н. Деркаченко. ФТТ **32**, 8, 2474 (1990).
- [7] H. Chiba, T. Atou, Y. Syono. J. Sol. Stat. Chem. **132**, 139 (1997).
- [8] S. Quezel-Ambrunaz. Bull. Soc. Fr. mineral et crystallogr. **91**, 339 (1968).
- [9] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono. J. Sol. Stat. Chem. **145**, 2, 639 (1999).
- [10] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda, C. Ritter, M. Respaud, J. Vanacken. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 1071 (2001).
- [11] J.L. Garcia-Munoz, C. Frontera, M.A.G. Aranda, A. Llobet, C. Ritter. Phys. Rev. **B63**, 64 415 (2001).
- [12] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura. Science **270**, 961 (1995).

- [13] H. Woo, T.A. Tyson, M. Croft, S.-W. Cheong, J.C. Woicik. Phys. Rev. **B63**, 134 412 (2001).
- [14] Y. Murakami, D. Shindo. Phys. Rev. **B55**, 22, 15 043 (1997).
- [15] P.N. Santhosh, J. Goldberger, P.M. Woodward, T. Vogt, W.P. Lee, A.J. Epstein. Phys. rev. **B62**, 22, 14 928 (2000).
- [16] H. Chiba, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Muraoka, Y. Syono. J. Sol. Stat. Com. **99**, 7, 499 (1996).
- [17] J.J. Neumeier, J.L. Cohn. Phys. Rev. **B61**, 21, 14 319 (2000).
- [18] I.O. Troyanchuk, N.V. Samsonenko, H. Czymczak, A. Nabalak. J. Sol. Stat. Chem. **131**, 144 (1997).
- [19] Y. Tokyra, Y. Tomioka. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 1 (1999).
- [20] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin. J. Sol. Stat. Chem. **130**, 162 (1997).
- [21] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnett. Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
- [22] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, H. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 8707 (1999).
- [23] R. Mathieu, P. Nordblad, D.N.H. Nam, N.X. Phuc, N.V. Khiem. Phys. Rev. **B63**, 174 405 (2001).
- [24] V.A. Bokov, N.A. Grigoryan, M.E. Bryzhina. Phys. Stat. Sol. **20**, 745 (1967).
- [25] Э.Л. Нараев. УФН **166**, 833 (1996).
- [26] C. Matin, M. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau. J. Magn. Magn. Mater. **205**, 184 (1999).
- [27] V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S.-W. Cheong. Phys. Rev. **B64**, 140406 (2001).
- [28] I.O. Troyanchuk, A.I. Akimov, L.A. Bliznjuk, N.V. Kasper. J. Alloys and Compounds **228**, 83 (1995).