

# ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ( $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) МАНГАНИТОВ

*И. О. Троянчук, С. В. Труханов\*, Е. Ф. Шаповалова, В. А. Хомченко*

*Институт физики твердого тела и полупроводников  
Национальной академии наук Беларуси  
220072, Минск, Беларусь*

*М. Товар\*\**

*Hahn-Meitner-Institute (BENSC)  
D-14109, Berlin, Germany*

*Г. Шимчак\*\*\**

*Institute of Physics, Polish Academy of Science  
02-668, Warsaw, Poland*

Поступила в редакцию 25 декабря 2002 г.

Выполнены экспериментальные исследования кристаллической структуры, магнитных и электротранспортных свойств поликристаллических образцов манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Установлено, что система анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  стабильна и обладает структурой перовскита только до концентрации вакансий кислорода  $\gamma = 0.25$ , тогда как для системы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  удалось получить образцы с концентрацией вакансий кислорода вплоть до  $\gamma = 0.50$ . Стехиометрические составы  $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_3$  ( $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) обладают *O*-орторомбической (*Ca*) и тетрагональной (*Sr*) элементарными ячейками. Для анион-дефицитных манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  при увеличении концентрации вакансий кислорода ( $\gamma > 0.16$ ) симметрия элементарной ячейки также становится *O*-орторомбической. В манганитах  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  дефицит по кислороду сначала ведет к переходу из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние ( $\gamma \sim 0.06$ ), а затем в состояние спинового стекла ( $\gamma \sim 0.16$ ). Предполагается, что кислородные вакансии для восстановленных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\gamma \geq 0.16$ ) разупорядочены. Специфика манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  заключается в том, что в фазе  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  вакансии по кислороду распределены неравномерно. В фазе  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.50}$  вакансии кислорода упорядочены по типу  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , что приводит к антиферромагнитному упорядочению. С возрастанием дефицита кислорода удельное электрическое сопротивление анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  возрастает по величине. Магнитосопротивление всех образцов постепенно увеличивается при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Предполагается, что для манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  в интервале концентрации вакансий кислорода  $0.09 \leq \gamma \leq 0.50$  реализуется смешанное состояние из микродоменов с различным типом магнитного порядка. Установленные экспериментальные свойства могут быть интерпретированы на основе модели фазового расслоения и сверхобменной модели магнитного упорядочения.

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Vn, 75.50.Dd

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие таких коллективных электронных явлений, как колоссальное магнитосопротивление и

индуцированные внешним магнитным полем фазовые переходы металл–диэлектрик и зарядовый порядок–беспорядок, стимулировало интерес к соединениям типа  $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  (*Ln* — трехвалентные редкоземельные элементы,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , *D* — двухвалентные элементы типа  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,

\*E-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

\*\*М. Товар

\*\*\*H. Szymczak

$\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) [1–3]. Магнитные и электрические свойства этих дырочно-замещенных манганитов стали предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [4–7]. Причина такого интереса — обилие и многообразие сочетающихся в одном типе соединений свойств металлов и диэлектриков, систем с кристаллоструктурным, спиновым, орбитальным и зарядовым упорядочениями и, наконец, систем, испытывающих фазовое расслоение. Эти свойства вытекают из тесного взаимодействия между решеточной, зарядовой и спиновой степенями свободы, что приводит к сложным фазовым диаграммам для этого класса соединений [8–10].

В настоящее время наиболее исследованными являются системы  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3$  ( $\text{D} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ). Соединение  $\text{LaMnO}_3$ , являющееся базовым для рассматриваемого здесь типа составов, демонстрирует наличие антиферромагнитных диэлектрических свойств [5]. Магнитная структура этого соединения соответствует  $A$ -типу и представляет собой совокупность антиферромагнитно связанных ферромагнитных плоскостей  $(001)$ . Небольшая ферромагнитная компонента, как следствие неколлинеарности магнитных моментов ионов марганца, возникает в результате антисимметричного обмена Дзялошинского–Мория [11]. Таким образом,  $\text{LaMnO}_3$  является слабым ферромагнетиком.

Замещение  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) увеличивает среднюю валентность марганца для сохранения электронейтральности и формально приводит к образованию ионов  $\text{Mn}^{4+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3$  (суммарный спин  $S = 3/2$ ) [12]. В этом случае полагают, что  $e_g$ -электроны ионов  $\text{Mn}^{3+}$  делокализованы и играют роль носителей заряда. Такие замещенные системы манганитов проявляют концентрационные фазовые переходы диэлектрик–металл и антиферромагнетик–ферромагнетик при  $0.12 < x < 0.50$  [12]. Свойства ферромагнетика и металла для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  возникают практически одновременно. Однако нет полной ясности, благоприятствует ли возникновение одних свойств появлению других или нет [13].

Для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  есть два особых значения концентрации ионов заместителя  $x$ . Большинство последних работ по этим материалам сосредоточено на составах с  $x = 0.30$ , проявляющих большое магнитосопротивление (порядка  $10^8\%$  [14]), связанное с фазовым переходом первого рода из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при  $T_C = 270$  К [15]. Другой критический уровень допирования —  $x = 0.50$ . В

отличие от  $x = 0.30$  магнитосопротивление для этого состава связано с фазовым переходом первого рода антиферромагнетик–ферромагнетик и переходом диэлектрик–металл, которые наводятся под действием внешнего магнитного поля [16, 17].

Соединение  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  является парамагнитным полупроводником выше  $T_C \approx 260$  К и зарядово-упорядоченным антиферромагнетиком ( $CE$ -типа) ниже  $T_N \approx 180$  К (при нагреве).  $CE$ -тип магнитной структуры представляет собой упорядочение элементарных магнитных ячеек  $C$ - и  $E$ -типов в шахматном порядке.  $C$ -тип магнитной структуры, в свою очередь, есть совокупность антиферромагнитно связанных ферромагнитных  $(110)$ -плоскостей, а  $E$ -тип — антиферромагнитно связанных ферромагнитных плоскостей  $(1\bar{1}0)$ . Между  $T_C$  и  $T_N$  соединение  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  состоит из ферромагнитной и парамагнитной фаз [18, 19]. В отсутствие поля  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  является диэлектриком во всем температурном интервале. Заметим, что дальнее зарядовое и антиферромагнитное упорядочения в  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  устанавливаются одновременно ( $T_N = T_{Co}$ ). Однако ближнее зарядовое упорядочение начинает возникать около 210 К, гораздо выше фазового перехода ферромагнетик–антиферромагнетик [20]. В зарядово-упорядоченном состоянии  $e_g$ -электроны локализованы в кристаллической решетке, создавая периодическое распределение ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , не зависящее от времени.

Свойства  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  во многом напоминают свойства  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$ . Ферромагнитное упорядочение в манганите  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  происходит при  $T_C = 320$  К [12, 21]. При  $T_N = 180$  К возникает дальний антиферромагнитный порядок. При этом ферромагнитная и антиферромагнитная фазы сосуществуют вплоть до гелиевой температуры [22]. В манганите  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  не происходит упорядочения разновалентных ионов марганца (зарядового упорядочения), поэтому возникает антиферромагнитная структура  $A$ -типа.

Принято считать, что двойное обменное взаимодействие ( $DE$ ) между парами  $\text{Mn}^{3+}$ – $\text{Mn}^{4+}$  определяет магнитные и электрические свойства манганитов со структурой перовскита [23, 24]. Эта модель основана на реальном обмене электронов между двумя частично заполненными  $d$ -оболочками ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Однако ферромагнетизм манганитов невозможно объяснить только двойным обменом. Гуденаф высказал предположение [25], что ферромагнетизм определяется не только  $DE$ -обменом, но и особой природой сверхобменных взаимодей-

ствий ( $SE$ ) в ян-теллеровских ионных системах  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  и  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ . Орбитальная конфигурация  $3d$ -электронов в случае снятия статических ян-теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца (квазистатическая гипотеза Гуденафа). В сверхобменной модели ферромагнитная часть обмена определяется виртуальным переходом электронов с полузаполненных  $e_g$ -орбиталей ионов  $Mn^{3+}$  на пустые  $e_g$ -орбитали.

Изменяя отношение  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , можно изменить вклад  $DE$ - и  $SE$ -взаимодействий, поэтому представляет интерес исследовать свойства соединений  $La_{1-x}D_xMnO_{3-\gamma}$  в зависимости от средней валентности ионов марганца. Существуют, по крайней мере, три возможности для изменения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ : 1) замещение лантана ионами двухвалентных щелочноземельных металлов; 2) замещение марганца магнитными и немагнитными ионами разной валентности и 3) присутствие нестехиометрического кислорода [26].

До настоящего времени зависимость магнитных и магниторезистивных свойств от кислородной стехиометрии для дырочно-замещенных манганитов со структурой перовскита исследовалась слабо. Удаление анионов кислорода из кристаллической решетки замещенных манганитов  $La_{1-x}D_x^{2+}Mn_{1-x+2\gamma}^{3+}Mn_{x-2\gamma}^{4+}O_{3-\gamma}^{2-}$  ведет к тому, что ионы  $Mn^{4+}$  превращаются в  $Mn^{3+}$  и их координационное число уменьшается ( $6 \rightarrow 5$ ).

Весьма интересные магнитные и магниторезистивные свойства обнаружены недавно для составов  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\gamma}$  [27–29] и  $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-\gamma}$  [30, 31] с дефицитом кислорода. Полученные результаты показывают такие нетипичные свойства этих сильно восстановленных манганитов, как большая ферромагнитная компонента и высокая температура магнитного упорядочения, а также большое магнитосопротивление, несмотря на отсутствие пар  $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ .

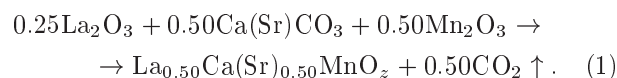
В настоящей работе исследованы магнитные и электрические свойства анион-дефицитных манганитов  $La_{0.50}D_{0.50}MnO_{3-\gamma}$  ( $D = Sr, Ca$ ). Несмотря на одинаковый уровень замещения, восстановленные образцы могут проявлять совершенно различные свойства, что обусловлено особенностями в расположении вакансий кислорода.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические стехиометрические образцы  $La_{0.50}D_{0.50}MnO_3$  ( $D = Sr, Ca$ ) получены по стан-

дартной керамической технологии:  $La_2O_3$  (99.99%),  $CaCO_3$  (99.99%), и  $MnO_2$  (99.99%) смешивались в нужном соотношении катионов и тщательно перетирались. Оксид  $La_2O_3$  перед взвешиванием отжигался при  $1000^\circ C$  в течение 5 ч, для того чтобы удалить  $H_2O$  и  $CO_2$ . Полученные таким образом смеси прессовались в виде таблеток диаметром 2 см и высотой 1.5 см на гидравлическом прессе в стальных прессформах под давлением примерно  $10^8$  Па и обжигались при температуре  $1100^\circ C$  в течение 2 ч на воздухе, затем вновь перетирались, прессовались и синтезировались при  $1550^\circ C$  в течение 2 ч на воздухе с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры. Скорость охлаждения образцов составляла  $100^\circ C \cdot ч^{-1}$ . Во время синтеза образцы находились на платиновой подложке. Контроль температуры в печи с хромид-лантановыми нагревателями осуществлялся термопарой платина–платина-родий (10%). Побочный спай термопары помещался в лед. Задание скорости нагрева и охлаждения образцов в печи проводилось с помощью устройства РИФ-101.

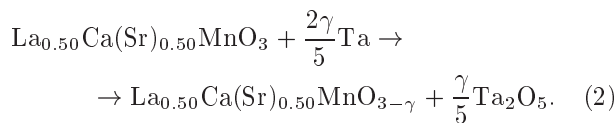
Уравнение химической реакции получения манганитов  $La_{0.50}D_{0.50}MnO_3$  ( $D = Sr, Ca$ ) можно представить в виде



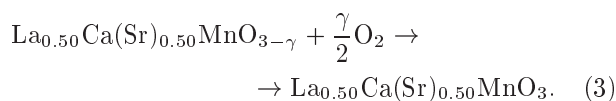
Содержание кислорода для всех синтезированных образцов определялось термогравиметрическим анализом (ТГА). Эти исследования показали, что содержание кислорода несколько меньше стехиометрического —  $La_{0.50}D_{0.50}MnO_{2.99 \pm 0.01}$  ( $D = Ca, Sr$ ). Порошковые рентгенограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 в  $K_\alpha$ -излучении  $Sr$  в интервале углов  $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ . Нейтронографические измерения для образца  $La_{0.50}Ca_{0.50}MnO_{2.50}$  проведены в Нейтронографическом Центре (BENSC) Института им. Хана-Мейтнера в Берлине с помощью нейтронного порошкового дифрактометра E9 (FIREPOD) с длиной волны  $\lambda = 1.79686 \text{ \AA}$  и шагом сканирования  $\Delta\theta \sim 0.002$ .

Для образования кислородных вакансий полученные описанным выше методом образцы отжигались в откаченных кварцевых ампулах при  $900^\circ C$  в течение 24 ч с использованием металлического тантала как поглотителя кислорода. Были получены следующие анион-дефицитные составы:  $La_{0.50}Ca_{0.50}MnO_{3-\gamma}$  ( $\gamma = 0.01, 0.04, 0.10, 0.12, 0.17, 0.20, 0.22, 0.25, 0.27, 0.30, 0.31, 0.32, 0.35, 0.37, 0.45,$

0.48, 0.50) и  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\gamma = 0.01, 0.06, 0.09, 0.12, 0.16, 0.17, 0.20, 0.25$ ). Такое восстановление описывается уравнением



Конечное содержание кислорода было рассчитано по изменению массы образца после восстановления. Обычно в ампулу помещался образец массой 2–3 г, чтобы уменьшить погрешность измерения. Относительная погрешность измерений не превышала 0.3%. Для контроля содержания кислорода в восстановленных образцах их подвергали окислению на воздухе при 900 °С в течение 24 ч. Эта химическая реакция может быть описана уравнением



Увеличение массы образцов после окисления соответствовало потере массы при восстановлении. Это подтверждает топотактический характер восстановления. Отметим, что важной особенностью анион-дефицитных перовскитных соединений является возможность их окисления с восстановлением исходного состава, структуры и физических свойств.

Измерения намагниченности проводились на квантовом SQUID-магнитометре MPMS-7 и коммерческом вибрационном магнитометре OI-3001 в температурном интервале 4–380 К. Температура магнитного перехода была определена как начало резкого увеличения динамической магнитной восприимчивости или статической намагниченности, измеренной в поле 100 Э. Динамическая магнитная восприимчивость измерялась мостом взаимной индукции в интервале температур 77–350 К. Амплитуда поля составляла 200 А/м, а частота 1200 Гц. Удельное электросопротивление определялось стандартным четырехточечным методом в диапазоне температур 77–350 К. Индиевые контакты формировались путем ультразвукового нанесения. Магнитосопротивление рассчитывалось в соответствии с формулой

$$\text{MR}[\%] = \{[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)\} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где  $\text{MR}[\%]$  — отрицательное изотропное магнитосопротивление,  $\rho(H)$  — удельное электросопротивление в магнитном поле 9 кЭ,  $\rho(0)$  — удельное электросопротивление в нулевом магнитном поле. Направление электрического тока совпадало с длиной

стороной образцов. Магнитное поле было приложено параллельно электрическому току в образце.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анион-дефицитные образцы серии  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  (La–Sr) были получены в однофазном состоянии вплоть до концентрации вакансий кислорода  $\gamma = 0.25$ . Образец с номинальным содержанием вакансий кислорода  $\gamma = 0.30$  кроме основной перовскитной фазы содержал незначительное количество двух примесных фаз со структурами типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и NaCl. Предположительно это оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$  и MnO. Согласно

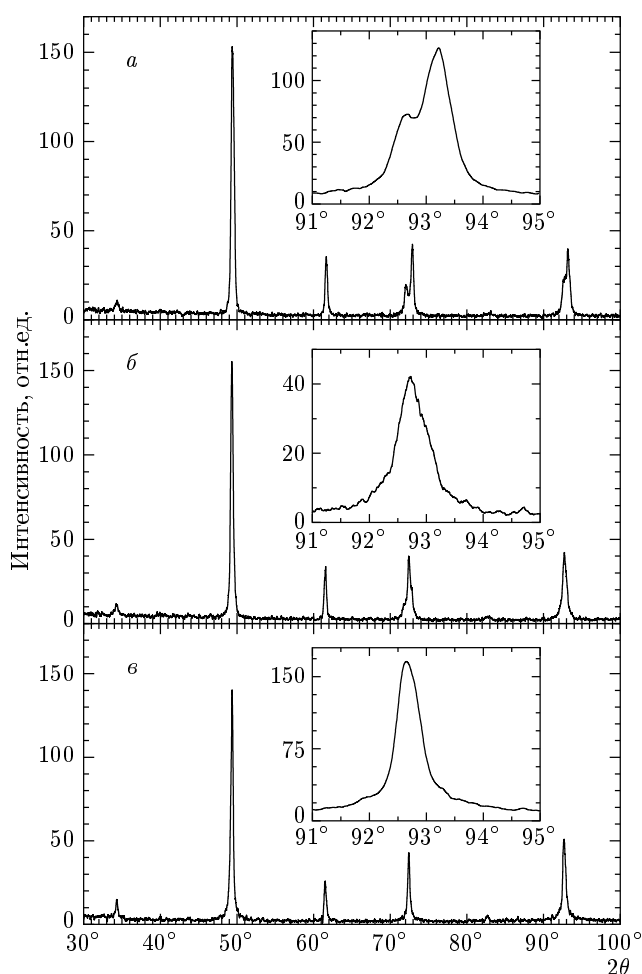
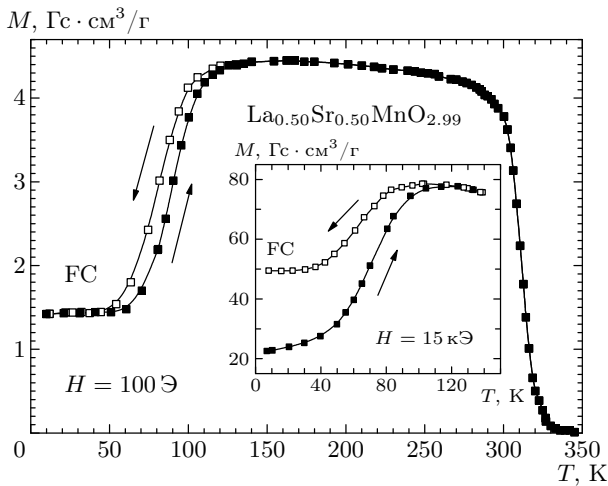


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  с  $\gamma = 0.01$  (а),  $\gamma = 0.12$  (б),  $\gamma = 0.17$  (в), полученные при комнатной температуре. Вставки демонстрируют рентгеновский рефлекс (211) для соответствующих образцов



**Рис. 2.** Зависимость намагниченности от температуры для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$  во внешнем магнитном поле 100 Э. Вставка демонстрирует температурную зависимость намагниченности в поле 15 кЭ в низкотемпературной области для этого же образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$ . Измерения выполнены после охлаждения образца в соответствующем поле (FC). Стрелки указывают направление измерения

рентгеновскому анализу, симметрия элементарной ячейки La–Sr образцов в интервале  $0 \leq \gamma < 0.16$  является тетрагональной (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации вакансий кислорода симметрия становится *O*-орторомбической, хотя величина искажений уменьшается. Параметры элементарной ячейки для анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  представлены в таблице.

Анион-дефицитные образцы серии  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  (La–Ca) имеют *O*-орторомбическую элементарную ячейку. Начиная с состава  $\gamma = 0.27$  кристаллоструктурные рефлексы соответствуют рефлексам, характерным для структуры типа  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , построенной на основе тетраэдров  $\text{MnO}_4$  и октаэдров  $\text{MnO}_6$  [32, 33]. Параметры элементарных ячеек для некоторых анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  приведены в работах [28, 29].

Согласно исследованию динамической магнитной восприимчивости, анион-дефицитный образец  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$  характеризуется температурой магнитного упорядочения 320 К, что практически совпадает со значением  $T_C$ , обнаруженным для стехиометрического  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_3$  [22]. Однако температура магнитного перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние резко уменьшает-

ся по сравнению со стехиометрическим образцом, в котором она равна 180 К [22]. Согласно измерениям намагниченности для  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$ , в поле 100 Э при нагревании переход начинается при 55 К и заканчивается при 100 К (рис. 2). Температурный гистерезис, равный 5 К, свидетельствует о фазовом превращении первого рода.

Увеличение поля до 15 кЭ довольно слабо влияет на температурный интервал перехода для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$  при нагревании. Однако при охлаждении появляется большой гистерезис по намагниченности, что свидетельствует о том, что магнитное поле эффективно стабилизирует ферромагнитную фазу в  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$ . Магнитный момент в ферромагнитной фазе для этого образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$  близок к ожидаемому значению для параллельной ориентации всех спинов ионов марганца в предположении, что магнитный момент  $\text{Mn}^{3+}$  равен  $4\mu_B$ , а  $\text{Mn}^{4+}$  —  $3\mu_B$  (рис. 2).

Полевые зависимости намагниченности при разных температурах для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  представлены на рис. 3. При увеличении концентрации вакансий кислорода вначале наблюдается возрастание спонтанного магнитного момента, а затем его постепенное убывание. Максимальное значение спонтанного магнитного момента наблюдается для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.94}$  и равняется  $2.97\mu_B/\text{форм. ед.}$  Эта величина ниже расчетного значения в случае полностью ферромагнитного упорядочения спинов ионов марганца, равного  $3.62\mu_B/\text{форм. ед.}$  При температурах ниже 100 К в системе анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  наблюдалось метамагнитное поведение в полях более 6 кЭ. Однако магнитное поле 16 кЭ, максимально доступное на установке, оказалось слишком малым для полного перехода в ферромагнитное состояние. Для образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$  при температуре 40 К обнаружен полевой гистерезис намагниченности (рис. 3).

При увеличении концентрации вакансий кислорода до  $\gamma = 0.06$  происходит уменьшение температуры Кюри до  $T_C = 300$  К и низкотемпературный фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние исчезает. В соединении  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.94}$  температура Кюри уменьшается до 212 К (рис. 4). Намагниченность не насыщается в полях до 16 кЭ, что характерно для магнетиков с ослабленными кооперативными магнитными взаимодействиями. Для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.88}$  и  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.84}$  температура Кюри равна соответственно 248 и 209 К (рис. 4). Для образцов с  $\gamma$  из интервала  $0.17 \leq \gamma \leq 0.25$  труд-

Тип симметрии и параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $V$  элементарной ячейки для образцов системы анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 < \gamma \leq 0.25$ )

Химический состав образцов	Симметрия элементарной ячейки	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.99}$	тетрагональная	5.457		7.760	231.08
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.94}$	тетрагональная	5.454		7.792	231.76
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.91}$	тетрагональная	5.454		7.793	231.78
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.88}$	тетрагональная	5.484		7.753	233.19
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.84}$	<i>O</i> -орторомбическая	5.462	5.484	7.757	232.37
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.83}$	<i>O</i> -орторомбическая	5.462	5.484	7.757	233.88
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.80}$	<i>O</i> -орторомбическая	5.480	5.487	7.759	233.52
$\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$	<i>O</i> -орторомбическая	5.506	5.511	7.783	236.16

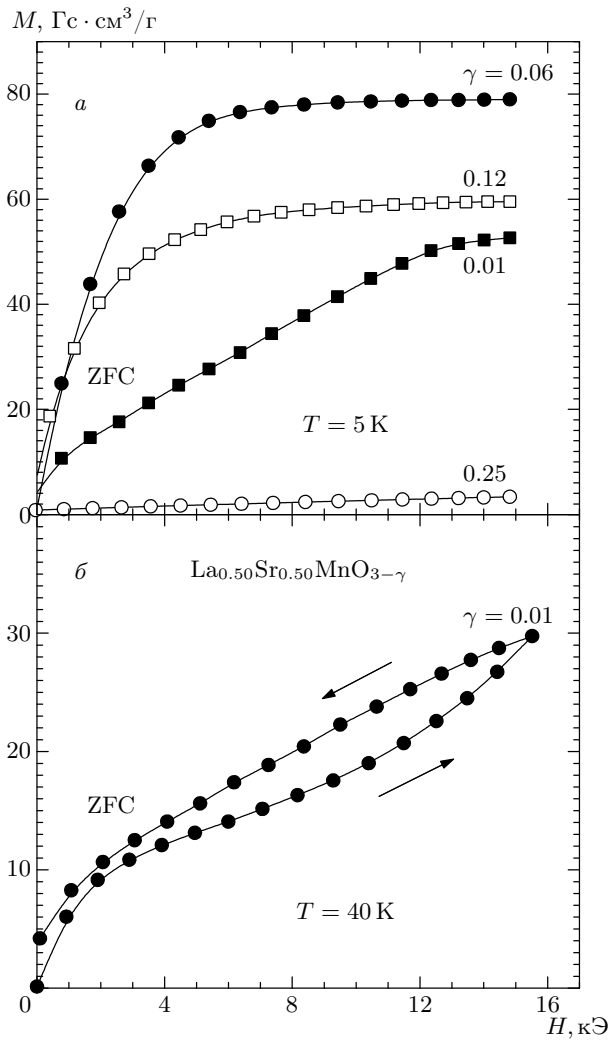
но определить температуру перехода в парамагнитное состояние, так как этот переход достаточно размытый. Зависимости ZFC- и FC-намагниченностей от температуры незначительно различаются для составов в интервале  $0 \leq \gamma \leq 0.16$ . Такое поведение намагниченности указывает на то, что в рассматриваемом интервале соединения сохраняют дальний ферромагнитный порядок.

Размытый фазовый переход и характерные особенности поведения ZFC-намагниченности в зависимости от температуры указывают на то, что магнитное состояние в анион-дефицитных составах  $0.17 \leq \gamma \leq 0.25$  радикально изменяется. Состав  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.83}$  демонстрирует различное поведение ZFC- и FC-намагниченностей. На рис. 5 представлены температурные зависимости намагниченности для этого состава, полученные при нагревании в поле 100 Э после охлаждения в поле (FC) и без поля (ZFC). Обе кривые имеют максимум в районе  $T_f = 50$  К. Выше этой температуры ZFC- и FC-намагниченности приблизительно равны, тогда как ниже 50 К наблюдается значительное различие этих кривых. ZFC-намагниченность при увеличении температуры вначале возрастает до максимального значения при 50 К, а затем плавно уменьшается до нуля, в то время как FC-намагниченность почти постоянна при низких температурах. Резкий рост ZFC-намагниченности в интервале 40–45 К указывает на сильное уменьшение магнитной анизотропии, что характерно для кооперативных явлений. Выше температуры  $T_f$  аномальное поведение намагниченности не наблю-

дается. Низкая величина спонтанного магнитного момента, соответствующая анион-дефицитному составу  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.83}$ , вероятнее всего, обусловлена неоднородным магнитным состоянием, которое представляет собой совокупность антиферромагнитно и ферромагнитно-упорядоченных кластеров. Конкуренция во взаимодействии между этими кластерами может привести к состоянию спинового стекла [34]. Отметим также, что температура 50 К типична для состояния типа кластерного спинового стекла в манганитах [35]. Определение спонтанной намагниченности для этого образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.83}$  вызвало некоторые трудности, потому что зависимость намагниченности от поля имеет ланжевенковский вид, что характерно для спиновых стекол или суперпарамагнетиков.

При дальнейшем уменьшении содержания кислорода до значения  $\gamma = 0.25$  магнитная восприимчивость образцов La–Sr резко уменьшается, однако качественного изменения в поведении полевых и температурных зависимостей намагниченности не наблюдается (рис. 3, 4). Температура, при которой наблюдается максимум ZFC- и FC-кривых, для образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  незначительно уменьшилась по сравнению с образцом La–Sr с  $\gamma = 0.17$  до  $T_f = 40$  К.

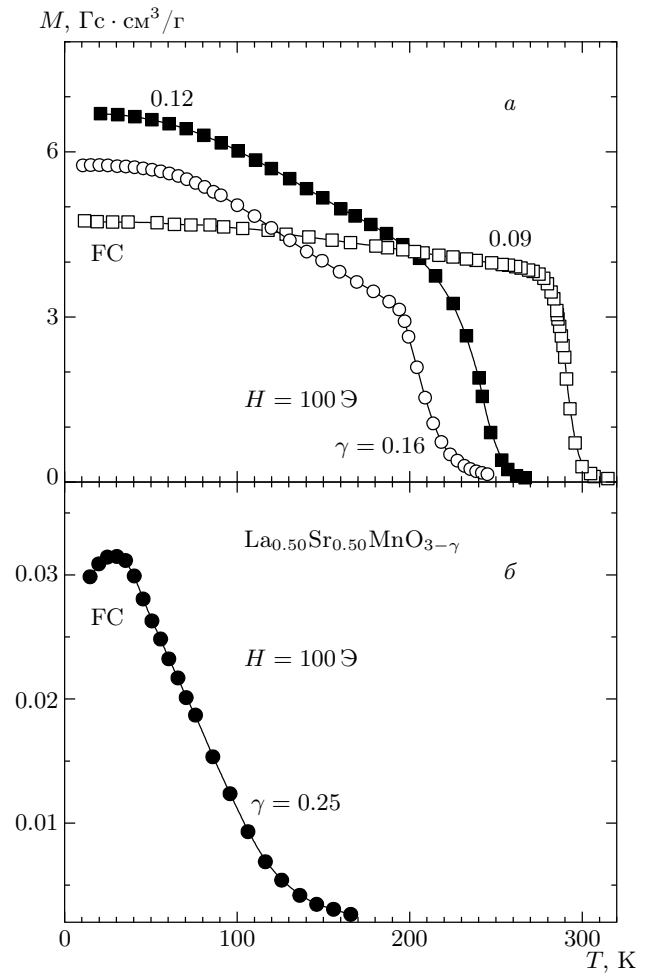
По результатам измерения магнитных свойств построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 6). Потеря кислорода ведет к резкому понижению, а затем и исчезновению перехода в антиферромагнитное состояние для образцов La–Sr в интервале  $0.01 < \gamma < 0.06$ , в то время как температура Кю-



**Рис. 3.** Зависимость намагниченности от поля для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  с  $\gamma = 0.01, 0.06, 0.12$  и  $0.25$  при температурах  $5 \text{ K}$  (а) и  $40 \text{ K}$  (б). Образцы охлаждались без поля (ZFC). Стрелки указывают направление изменения поля. Измерения на рис. а выполнены в режиме уменьшения поля

ри и спонтанная намагниченность понижаются относительно слабо. Переход от дальнего к ближнему ферромагнитному порядку происходит вблизи порогового значения концентрации вакансий кислорода  $\gamma \sim 0.16$ . При этом критическая температура уменьшается в несколько раз в очень узком концентрационном интервале вакансий. Четко прослеживается закономерность — чем больше концентрация вакансий кислорода, тем меньше магнитная восприимчивость и спонтанная намагниченность.

Принципиально иная закономерность наблюда-



**Рис. 4.** Температурные зависимости FC-намагниченности в поле  $100 \text{ Э}$  для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  с  $\gamma = 0.09, 0.12, 0.16$  (а) и  $0.25$  (б)

ется для серии La–Ca. Согласно работам [28, 29], поведение  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  при  $\gamma \leq 0.15$  во многом напоминает поведение образцов системы La–Sr. В обеих системах происходит подавление низкотемпературного антиферромагнитного состояния за счет развития ферромагнитной компоненты, которая затем постепенно сменяется спин-стекольной. Однако при концентрации вакансий большей  $\gamma = 0.15$  поведение обеих систем становится качественно различным. В серии La–Sr увеличение концентрации вакансий кислорода ведет к резкому уменьшению магнитной восприимчивости, тогда как в серии La–Ca ферромагнитная составляющая резко увеличивается, достигая максимума при концентрации вакансий  $\gamma \sim 0.30$  [29]. При дальнейшем увеличении числа вакансий кислорода ( $\gamma > 0.30$ ) для системы La–Ca

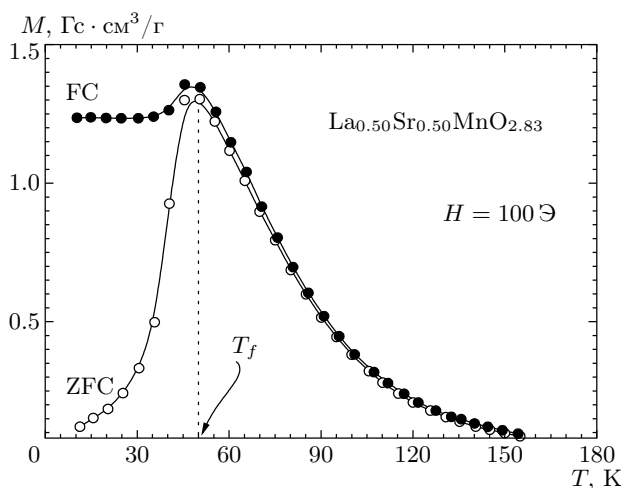


Рис. 5. Температурные зависимости ZFC- и FC-намагниченностей в поле 100 Э для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{2.83}$

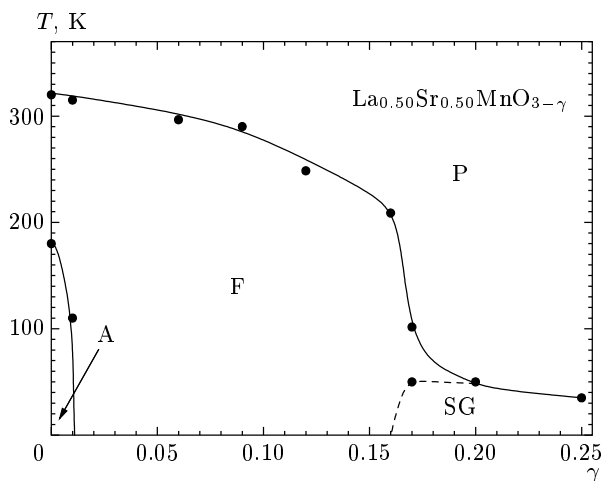


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма системы анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ; А — антиферромагнетик, F — ферромагнетик, P — парамагнетик, SG — спиновое стекло

ферромагнитная компонента и температура перехода в парамагнитное состояние довольно плавно уменьшаются. Уменьшение ферромагнитной компоненты совпадает с развитием перовскитоподобной кристаллической структуры типа  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  на базе исходной перовскитной ячейки.

Для того чтобы понять, что происходит с магнитной структурой при больших концентрациях вакансий кислорода, мы предприняли нейтронографическое исследование состава  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.50}$  при различных температурах. Из нейтронограмм видно,

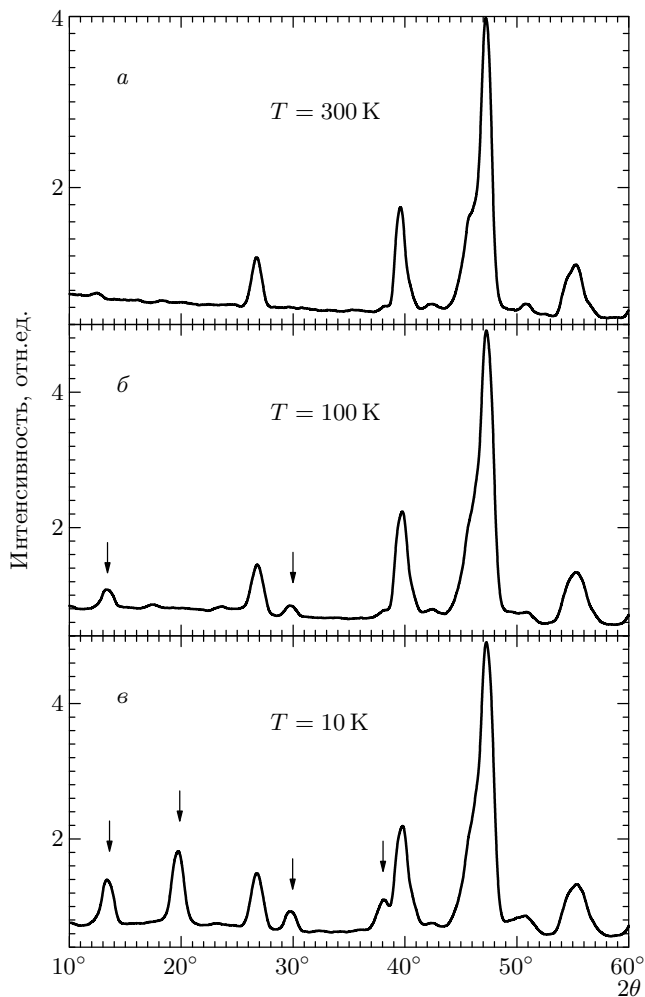
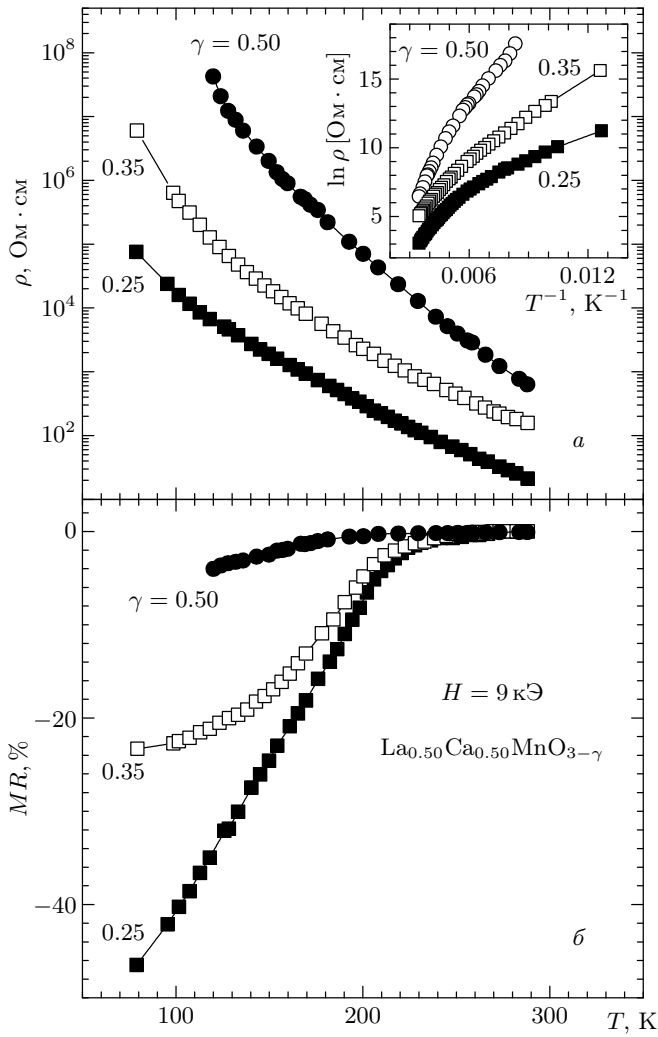


Рис. 7. Порошковые нейтронограммы для анион-дефицитного образца  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.50}$  при температурах 300 К (а), 100 К (б) и 10 К (в)

что при температуре ниже 100 К начинают развиваться дополнительные рефлексы (рис. 7). Так как при 120 К происходит переход из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное, как это следует из результатов магнитных измерений, то можно заключить, что дополнительные рефлексы имеют магнитную природу. Следует отметить, что интенсивность магнитных рефлексов по-разному увеличивается с понижением температуры, что может быть обусловлено перестройкой магнитной структуры или наличием слабой магнитной подрешетки. Так как спонтанная намагниченность очень мала, а также магнитный вклад в ядерные рефлексы несуществен, мы можем заключить, что магнитная структура антиферромагнитная.

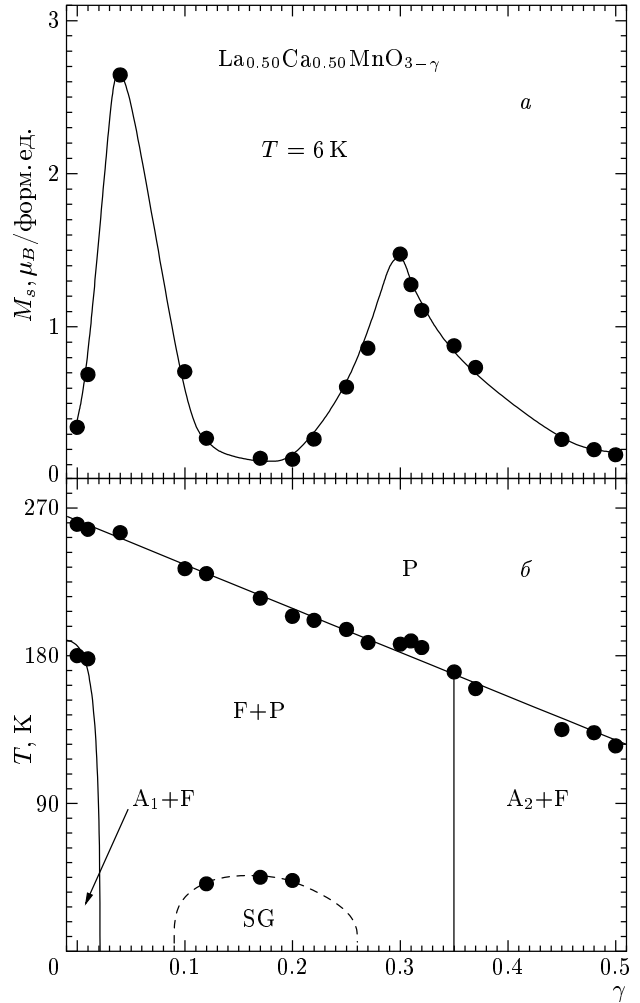
Анион-дефицитные образцы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$





**Рис. 8.** Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а) и магнитосопротивления (б), измеренного во внешнем магнитном поле 9 кЭ для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  с  $\gamma = 0.25, 0.35, 0.50$ . Вставка демонстрирует зависимость логарифма удельного электрического сопротивления от обратной температуры для этих же образцов

из интервала  $0.09 \leq \gamma \leq 0.50$  обладают полупроводниковым типом электрического сопротивления, которое непрерывно возрастает с уменьшением температуры (рис. 8). При низких температурах удельное электросопротивление образцов La–Ca удовлетворяет уравнению  $\ln(\rho) \propto T^{-1}$  (см. вставку рис. 8). Поведение магнитосопротивления образцов из интервала  $0.09 \leq \gamma \leq 0.50$  коррелирует с отсутствием каких-либо аномалий электросопротивления вблизи температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние. Ниже этой температуры магнитосопротив-



**Рис. 9.** Зависимость спонтанного магнитного момента от концентрации вакансий кислорода (а) и магнитная фазовая диаграмма (б) системы анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ;  $A_1$  — зарядово-упорядоченный антиферромагнетик,  $A_2$  — зарядово-разупорядоченный антиферромагнетик,  $F + P$  — неоднородный ферромагнетик,  $P$  — парамагнетик,  $SG$  — спиновое стекло

ление начинает постоянно возрастать вплоть до температуры жидкого азота и не проявляет пика. Отметим, что электротранспортные свойства образцов La–Sr из интервала  $0.06 \leq \gamma \leq 0.25$  аналогичны свойствам образцов La–Ca, представленным на рис. 8.

Мы модернизировали магнитную фазовую диаграмму системы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$ , впервые предложенную в работе [28], с учетом новых экспериментальных данных. Эволюция магнитного состояния системы La–Ca отражена на магнитной фазовой диаграмме (рис. 9). В стехиометрическом

составе  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$  дальний ферромагнитный порядок устанавливается при  $T = 250$  К, а дальний антиферромагнитный — при  $T = 180$  К [18, 19]. Отклонение от стехиометрии слабо воздействует на ферромагнитную критическую точку, тогда как антиферромагнитное состояние резко подавляется ферромагнитным. В интервале концентраций  $0.02 < \gamma < 0.09$  образец ведет себя как ферромагнетик с включениями кластеров, в которых обменные взаимодействия сильно ослаблены. Ниже температуры 40 К ZFC-намагниченность для анион-дефицитных составов возрастает с ростом температуры, что свидетельствует об изменении анизотропии, обусловленной, очевидно, неоднородностью образца. При  $\gamma > 0.09$  наблюдается резкое уменьшение спонтанной намагниченности, тогда как аномальное поведение намагниченности в области температур ниже 40 К становится более ярко выраженным. Тем не менее расхожимость ZFC- и FC-намагниченностей начинается в области довольно высоких температур, линейно понижаясь с ростом концентрации вакансий. Вблизи концентрации кислородных вакансий  $\gamma = 0.30$  спонтанная намагниченность резко возрастает (рис. 9), достигая в максимуме около 40 % расчетного значения в случае чисто ферромагнитного упорядочения спинов ионов марганца. Согласно работам [36–38], образец состава  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  является индивидуальной фазой с особой зависимостью распределения вакансий кислорода от температуры. Судя по исследованиям методом электронной микроскопии высокого разрешения, кислородные вакансии концентрируются преимущественно в доменных стенках микродоменов, имеющих малую толщину по сравнению с двумя другими измерениями.

Судя по поведению магнитных свойств, распределение вакансий по типу фазы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  распространяется на довольно большой концентрационный интервал вакансий кислорода  $0.09 < \gamma \leq 0.50$ . Наиболее вероятно, что в концентрационном интервале  $0.09 < \gamma < 0.30$  сосуществуют фазы типа спинового стекла с довольно равномерным пространственным распределением вакансий кислорода и фазы типа  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$ . В интервале  $0.30 \leq \gamma \leq 0.50$  антиферромагнитная фаза  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.50}$  постепенно вытесняет фазу  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$ . Так как температура Кюри (Нееля) практически линейно зависит от концентрации вакансий, можно предположить, что состав фазы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  не строго постоянен, либо размеры микродоменов этой фазы очень малы, так что точка Кюри определяется в результате взаимо-

действия магнитных микродоменов различного типа. В составах La–Sr фаза типа  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  не реализуется, так как перовскитная фаза становится термодинамически неустойчивой.

Сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  являются анизотропными в орбитально-упорядоченной фазе (положительные в плоскости (001) и отрицательные вдоль направления [001]), но изотропными в орбитально-разупорядоченной фазе (положительные вдоль всех направлений). Для стехиометрических составов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}(\text{Sr})_{0.50}\text{MnO}_3$  в основном состоянии наблюдается орбитальное упорядочение, поэтому сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  являются отрицательными и не вносят вклада в намагниченность. При появлении вакансий кислорода орбитальное упорядочение снимается и увеличивается ферромагнитный вклад в результирующую намагниченность от «двойного обменного» ( $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{4+}$ ) и сверхобменного ( $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$ ) взаимодействий. По мере увеличения концентрации вакансий кислорода средняя валентность и координация ионов марганца уменьшаются и вместе с этим уменьшается ферромагнитный вклад от «двойного обменного» взаимодействия. С уменьшением координации ионов марганца сверхобменные взаимодействия  $\text{Mn}^{3+}\text{—O—Mn}^{3+}$  меняют свой знак с положительного на отрицательный. Таким образом, с увеличением концентрации вакансий кислорода возрастает антиферромагнитная компонента обменных взаимодействий. Для составов La–Sr из интервала  $0.06 \leq \gamma \leq 0.16$  этот процесс приводит к постепенному уменьшению температуры Кюри и спонтанного магнитного момента без радикального изменения магнитного состояния. Концентрация вакансий кислорода  $\gamma = 0.17$ , вероятно, является критической, при которой объемы двух фаз (ферромагнитной и антиферромагнитной) становятся сопоставимыми. Система разбивается на кластеры с разным магнитным порядком. Конкуренция во взаимодействии между ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченными кластерами приводит к возникновению состояния типа спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов кластеров равной примерно 50 К.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было выполнено экспериментальное исследование кристаллоструктурных, магнитных и электротранспортных свойств анион-дефицитных манганитов со структурой перовскита  $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\text{D} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ).

Установлено, что система анион-дефицитных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  стабильна и обладает структурой перовскита только до концентрации вакансий кислорода  $\gamma = 0.25$ , тогда как для системы  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  удалось получить образцы с концентрацией вакансий кислорода вплоть до  $\gamma = 0.50$ . Обнаружены критические значения концентрации вакансий кислорода, при которых наблюдается изменение типа симметрии элементарной ячейки. Установлено, что по мере возрастания концентрации вакансий кислорода вначале происходит подавление орбитально-упорядоченного антиферромагнитного состояния и установление дальнего ферромагнитного состояния, а затем дальний ферромагнитный порядок разрушается. Конкуренция между ферромагнитно и антиферромагнитно упорядоченными кластерами приводит к состоянию спинового стекла. С возрастанием дефицита кислорода удельное электрическое сопротивление анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.50}\text{D}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  возрастает по величине, а переход металл-полупроводник исчезает. Магнитосопротивление всех анион-дефицитных образцов постепенно увеличивается в зависимости от температуры при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Предполагается, что кислородные вакансии для восстановленных составов  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\gamma \geq 0.16$ ) разупорядочены. Специфика манганитов  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{3-\gamma}$  заключается в том, что в фазе  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.75}$  вакансии по кислороду распределены неравномерно. Такое распределение вакансий кислорода ведет к увеличению доли ферромагнитной компоненты. В фазе  $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_{2.50}$  вакансии кислорода упорядочены по типу  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , что приводит к антиферромагнитному упорядочению. Установленные экспериментальные свойства могут быть интерпретированы на основе модели фазового расслоения и сверхобменной модели магнитного упорядочения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований республики Беларусь (грант Ф02Р-122), Комитета по науке Республики Польша (КВН grant 5 РОЗВ 016 20) и в рамках научной программы Европейского Сообщества (The Improving Human Potential Program, contract HPRI-СТ-1999-00020).

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Kusters, D. A. Singleton, D. A. Keen, W. Hayes et al., *Physica B* **155**, 362 (1989).
2. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 1 (1999).
3. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo et al., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
4. E. E. Havinga, *Philips Res. Rep.* **21**, 432 (1966).
5. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
6. K. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 21 (1972).
7. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
8. P. Shiffer, A. P. Ramirez, W. Bao et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
9. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
10. V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov, *Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000).
11. I. Dzialoshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 241 (1958).
12. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica (Utrecht)* **16**, 337 (1950).
13. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
14. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
15. J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
16. Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
17. Y. Moritomo, A. Machida, S. Mori et al., *Phys. Rev. B* **60**, 9220 (1999).
18. F. Rivadulla, M. Freita-Alvite, M. A. López-Quintela et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 785 (2002).
19. P. Levy, F. Parisi, G. Polla et al., *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).
20. C. H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
21. H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 433 (1961).
22. S. I. Patil, S. M. Bhagat, Q. Q. Shu et al., *Phys. Rev. B* **62**, 9548 (2000).
23. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
24. P.-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
25. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).

26. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, D. D. Khalyavin et al., *Phys. Sol. St.* **42**, 305 (2000).
27. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *ЖЭТФ* **120**, 183 (2001).
28. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, H. Szymczak, and K. Barner, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 1417 (2002).
29. S. V. Trukhanov, N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk et al., *J. Sol. St. Chem.* **169**, 85 (2002).
30. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, I. M. Fita et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **237**, 276 (2001).
31. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).
32. J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, M. A. Alario-Franco et al., *Mater. Res. Bull.* **18**, 285 (1983).
33. J. B. Wiley, M. Sabat, S. J. Hwu et al., *J. Sol. St. Chem.* **87**, 250 (1990).
34. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 356 (2002).
35. S. V. Trukhanov, N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **233**, 321 (2002).
36. J. M. Gonzalez-Calbet, E. Herrero, N. Rangavittal et al., *J. Sol. St. Chem.* **148**, 158 (1999).
37. J. Alonso, E. Herrero, J. M. Gonzalez-Calbet et al., *Phys. Rev. B* **62**, 11328 (2000).
38. J. Alonso, A. Arroyo, J. M. Gonzalez-Calbet et al., *Phys. Rev. B* **64**, 172410 (2001).