

# ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ ( $0 \leq \gamma \leq 0.25$ )

С. В. Труханов\*

Государственное научное учреждение

«Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси»  
220072, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 1 июля 2004 г.

Представлены результаты экспериментального исследования химического фазового состава, кристаллоструктурных и магнитных свойств манганита со структурой перовскита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 \leq \gamma \leq 0.25$ ) в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Обнаружено, что средний размер гранул стехиометрического твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  составляет примерно 10 мкм, в то время как для анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  он уменьшается примерно до 5 мкм. Установлено, что образцы с  $0 \leq \gamma \leq 0.13$  обладают ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой, а с  $\gamma \geq 0.20$  — тетрагональной (пространственная группа  $I4/mcm$ ,  $Z = 2$ ). Приведены экспериментальные доказательства изменения магнитного состояния манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  с уменьшением содержания кислорода. Показано, что анион-дефицитные твердые растворы  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  испытывают ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от ферромагнетика ( $0 \leq \gamma \leq 0.05$ ) через неоднородное магнитное состояние, подобное кластерному спиновому стеклу ( $0.13 \leq \gamma \leq 0.20$ ), к зарядово-разупорядоченному антиферромагнетизму ( $\gamma = 0.25$ ). Выполнена оценка среднего размера ферромагнитных кластеров ( $r \approx 50$  нм) в состоянии спинового стекла. Показан значительный вклад вакансий кислорода в формирование магнитных свойств манганитов. Обобщенные магнитные характеристики представлены в виде концентрационных зависимостей спонтанного магнитного момента, коэрцитивной силы и критической температуры магнитного перехода. Обсуждается наиболее вероятный механизм формирования магнитного фазового состояния в Sr-замещенных анион-дефицитных манганитах. Предполагается, что в случае отсутствия орбитального упорядочения уменьшение координации магнитного иона ведет к изменению знака косвенных сверхобменных взаимодействий  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ .

PACS: 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.50.Dd

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС) в ортоманганитах с общей химической формулой  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln — трехвалентный редкоземельный катион, А — двухвалентный щелочноземельный катион) стимулировало интенсивное исследование их физико-химических свойств [1–4]. Суть явления КМС заключается в том, что сопротивление замещенных манганитов резко уменьшается в момент фазовых переходов в ферромагнитное состояние при включении внешнего магнитного поля. Величина магнитосопротивления

манганитов на много порядков превышает аналогичную величину для многослойных пленок и гранулированных систем, причем это наблюдается при комнатных температурах и в слабых магнитных полях [5]. Это обстоятельство привело к большим перспективам для практического применения манганитов. Интересной особенностью манганитов являются также фазовые превращения, обусловленные орбитальными и зарядовыми состояниями, которые определяют тип магнитного упорядочения. Так, зарядово-упорядоченные соединения, как правило, являются антиферромагнитными диэлектриками, тогда как зарядово-разупорядоченные — ферромагнитными металлами [6].

Хорошо известно, что магнитное и электрическое

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

состояния манганитов во многом определяются соотношением концентраций трех- и четырехвалентного ионов марганца. Обычно это соотношение меняется путем допирования щелочноземельным металлом. Однако есть и другие пути: замещение марганца магнитными и немагнитными ионами разной валентности и присутствие нестехиометрического кислорода [7]. Так, установлено, что окисление  $\text{LaMnO}_3$  ведет к переходу от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному, для которого характерна резко выраженная связь между магнитными и электрическими свойствами [8]. Появление вакансий кислорода ведет к резкому возрастанию ионной проводимости в манганитах, что представляет интерес для технических применений [9].

Замещенные манганиты являются хорошим модельным объектом для изучения физических свойств сильно коррелированных электронных систем. Однако общий уровень теории не позволяет адекватно описать все результаты экспериментальных исследований. Природа магнитных и электрических явлений в манганитах до сих пор является предметом широкого обсуждения [10–12].

Для всех замещенных манганитов лантана базовым является соединение  $\text{LaMnO}_3$ . Это антиферромагнитный полупроводник с магнитной структурой А-типа [13, 14]. Слабая ферромагнитная компонента обусловлена антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория [15, 16]. Температура Нееля для этого состава равна примерно 140 К. Отметим, что магнитные свойства всех манганитов обусловлены спинами ионов марганца, так как их орбитальные магнитные моменты «заморожены» в кристаллическом поле анионов кислорода. Наличие ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S = 2$ ), входящих в состав стехиометрического соединения  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ , обуславливает  $O'$ -орторомбическую ( $c/\sqrt{2} < a \leq b$ ) симметрию элементарной ячейки данного соединения. В октаэдрическом окружении кислорода  $d$ -оболочка иона  $\text{Mn}^{3+}$  расщепляется на дублет и триплет. В высокоспиновом состоянии трехкратно вырожденный уровень  $t_{2g}$  полностью занят тремя электронами, тогда как двукратно вырожденный  $e_g$  содержит только один электрон. Такая высокоспиновая конфигурация обусловлена сильной хундовской обменной связью, ориентирующей спины всех электронов в одном направлении. Полагают, что  $e_g^1$ -электроны локализованы на ионах марганца и не могут свободно перемещаться по кристаллической решетке.

Зависимость магнитных свойств от кислородной стехиометрии для замещенных манганитов со

структурой перовскита исследована слабо. Удаление анионов кислорода из кристаллической решетки твердого раствора  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x+2\gamma}^{3+}\text{Mn}_{x-2\gamma}^{4+}\text{O}_{3-\gamma}^{2-}$  ведет к тому, что ионы  $\text{Mn}^{4+}$  превращаются в  $\text{Mn}^{3+}$ , а их координационное число уменьшается ( $6 \rightarrow 5$ ) [17]. Из всех соединений на основе переходных  $3d$ -металлов манганиты обладают наиболее широким интервалом изменения величины стехиометрии по кислороду. Так, значение кислородного индекса для манганитов может изменяться от 2.5 [18] до 3.29 [19]. Намного меньшая степень нестехиометрии обнаружена для титанатов (от 3 до 3.08) и ванадатов (от 3 до 3.05) [20]. Вакансии кислорода в манганитах могут упорядочиваться, как это обнаружено в случае  $\text{CaMnO}_{3-\gamma}$ , что приводит к интересным особенностям кристаллической структуры и магнитных свойств, таким как увеличение  $T_C$  и  $\mu_{eff}$  [21].

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран Sr-замещенный манганит  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ . Изучено влияние стехиометрии по кислороду на его кристаллическую структуру и магнитные свойства. Ранее [22] было выполнено исследование ряда анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ , которые не содержат ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Для реализации такой ситуации согласованно изменяются два параметра: 1) концентрация катионов заместителя  $\text{Sr}^{2+}$  и 2) анионов  $\text{O}^{2-}$ . Интерпретация магнитных свойств  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$  не может быть основана на модели двойного обменного механизма из-за отсутствия разновалентных ионов марганца. В рассматриваемой системе  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  средняя валентность ионов марганца постепенно уменьшается с образованием 20 %  $\text{Mn}^{2+}$  при  $\gamma = 0.25$ . Таким образом, интересно проследить динамику и, по возможности, разделить влияние различных вкладов (двойного обменного и сверхобменного) в формирование магнитного состояния анион-дефицитных манганитов с постоянной концентрацией катионов  $\text{Sr}^{2+}$ . Сравнительный анализ результатов исследования двух систем  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$  и  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  указывает, что концентрация вакансий кислорода является дополнительным параметром, который вносит значительный вклад в формирование магнитных свойств систем одинакового химического состава с переменной валентностью ионов марганца.

В работе [23] было проведено исследование кристаллоструктурных, магнитных и электрических свойств анион-дефицитного состава  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Было установлено, что в концентрационном интервале  $0.075 \leq \delta \leq 0.1$  происходит переход к орбитально-упорядоченной

$O'$ -орторомбической структуре, что достаточно странно, так как наличие вакансий кислорода должно нарушать симметрию в расположении  $d$ -орбиталей ионов марганца и препятствовать установлению орбитального упорядочения. Для  $0 \leq \delta \leq 0.1$  образцы являются ферромагнетиками ниже  $T_C$ , а для  $0.125 \leq \delta \leq 0.15$  — орбитально-упорядоченными антиферромагнетиками. С увеличением дефицита кислорода  $\delta$  температура Кюри уменьшается вместе со спонтанной намагниченностью. Было установлено также, что удельное электрическое сопротивление постепенно возрастает и становится полупроводниковым по характеру поведения, а температура перехода в магнитоупорядоченное состояние смещается в сторону низких температур. Однако в упомянутой работе полностью отсутствуют данные намагниченности в зависимости от температуры и магнитного поля. Определение температуры магнитного перехода было проведено в довольно сильном магнитном поле 0.5 кЭ, структурные данные представлены недостаточно полно. Вместе с тем надо отметить, что физические свойства манганитов очень чувствительны к способу получения и типу симметрии элементарной ячейки, поэтому в настоящей работе представлены экспериментальные данные детального исследования химического фазового состава, кристаллической структуры и магнитных свойств Sr-замещенного анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 \leq \gamma \leq 0.25$ ).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Методика получения поликристаллических стехиометрического  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  и анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  дана в работе [22]. Рентгенографический анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3 в  $K_\alpha$ -излучении Сг при комнатной температуре в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  с шагом сканирования  $\Delta\theta = 0.03$ . Для отфильтровывания  $K_\beta$ -излучения применялся графитовый монохроматор. Величина содержания кислорода была определена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Абсолютная точность определения кислородного индекса равна  $\pm 0.01$  и химическая формула анион-дефицитных твердых растворов может быть записана в виде  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma \pm 0.01}$ . Важной особенностью анион-дефицитных перовскитоподобных твердых растворов, полученных методом топотактических реакций, является возможность их окисления с

восстановлением исходного состава, структуры и физических свойств [24].

Исследование микроструктуры и химического фазового состава полученных образцов было выполнено на сканирующем электронном микроскопе NANOLAB-7, в состав которого входят два взаимодополняющих рентгеновских анализатора: MS-46 (спектрометр волновой дисперсии) и System 860-500 (спектрометр энергетической дисперсии). Перед исследованием образцы были обезжирены, для чего промывались в ультразвуковой ванне в течение примерно 5 мин в этиловом спирте.

Исследования магнитных свойств анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  были выполнены на коммерческом вибрационном магнитометре ОI-3001 в интервале температур 4.2–350 К. Были выполнены измерения удельного магнитного момента в зависимости от температуры в слабых полях (до 100 Э) в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), а также в зависимости от поля при низкой температуре (5 К). Температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) определялась по температурной зависимости FC-кривой удельного магнитного момента в достаточно слабом магнитном поле 100 Э как температура самого резкого падения удельного магнитного момента ( $\min\{dM_{FC}/dT\}$ ). Для образцов с размытым магнитным фазовым переходом  $T_{mo}$  была взята как температура, при которой удельный магнитный момент становился примерно на 10 % меньше его максимальной величины. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров ( $T_f$ ) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой удельного магнитного момента. Спонтанный атомный магнитный момент ( $M_s$ ) был определен по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения фазового состава и параметров элементарной ячейки анион-дефицитные образцы  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  стали предметом исследования методом дифракции рентгеновских лучей. Порошковые рентгенограммы некоторых твердых растворов представлены на рис. 1. Было установлено, что все полученные образцы обладают структурой перовскита. В пределах точности измерения (меньше 3 %) примесные фазы не были обнаружены.

Важным условием возникновения структуры пе-

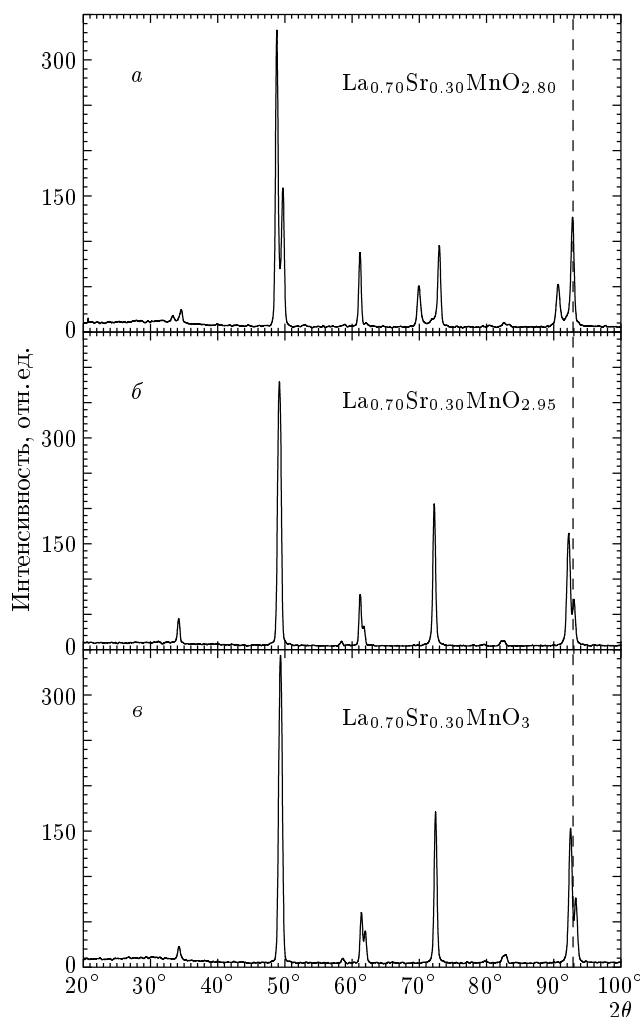


Рис. 1. Порошковая диаграмма рентгеновской дифракции, полученная при комнатной температуре для следующих твердых растворов: анион-дефицитных  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (а) и  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$  (б), а также стехиометрического  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  (в),

перовскита  $\text{ABO}_3$  является благоприятный размер катионов. Один из них, А, должен быть всегда больше и обладать радиусом, не слишком отличающимся от радиуса аниона кислорода, другой, В, находящийся в октаэдрической координации, должен быть значительно меньше. Пределы, в которых должны заключаться радиусы катионов А и В, с одной стороны, грубо задаются условиями, согласно которым координационное число должно быть равно 6 или 12, с другой стороны, определяются так называемым фактором устойчивости (толерантности)  $t$ , для ко-

торого Гольдсмит [25] ввел следующее определение:

$$t = \frac{\langle r(\text{A}) \rangle + \langle r(\text{O}) \rangle}{\sqrt{2} (\langle r(\text{B}) \rangle + \langle r(\text{O}) \rangle)}, \quad (1)$$

где  $\langle r(\text{A}) \rangle$ ,  $\langle r(\text{B}) \rangle$  и  $\langle r(\text{O}) \rangle$  — средние ионные радиусы ионов в А- и В-позициях соответственно перовскита  $\text{ABO}_3$  и кислорода.

Известно, что оксидные соединения имеют структуру перовскита, если значение фактора толерантности лежит в пределах  $0.82 < t < 1.02$ . Значение  $t$  для идеального случая должно быть равно единице. В действительности же, как показало систематическое изучение окислов со структурой перовскита,  $t$  имеет несколько меньшую величину. Границы его численных значений, которые определяют область существования структуры перовскита, зависят от валентности катионов и составляют, например,  $t_{\min} = 0.77$  и  $t_{\max} = 0.99$  для перовскита типа  $\text{CaMnO}_3$ . Если радиус А-иона так мал, что  $t < t_{\min}$ , то чаще всего возникает структура корунда или ильменита. Если  $t > t_{\max}$ , то образуется структура кальцита или арагонита [26]. Значения  $t$  для полученных в данной работе анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  даны в таблице.

Идеальная элементарная ячейка перовскита обладает кубической симметрией с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . Однако соединения со структурой кубического перовскита встречаются довольно редко. Обычно кристаллическая решетка перовскита искажена в результате 1) несоответствия размеров катионов размерам занимаемых ими пор и 2) эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ). Переход к минимуму свободной энергии в первом случае достигается за счет кооперативного поворота кислородных октаэдров  $\text{MnO}_6$ . При повороте вокруг оси [100] исходной кубической ячейки возникают тетрагональные искажения ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma$ ), вокруг оси [110] — орторомбические ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma$ ) и вокруг [111] — ромбоэдрические ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ). Во втором случае искажения возникают в результате снятия вырождения  $e_g$ -электронных уровней ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом поле анионов кислорода [24].

Симметрия элементарной ячейки анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  изменяется в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Образцы с  $0 \leq \gamma \leq 0.13$  обладают ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой, в то время как с  $\gamma \geq 0.20$  — тетрагональной (пространственная группа  $I4/mcm$ ,  $Z = 2$ ). Обращает на себя внимание тот факт, что подобные рентгеновские рефлексы смещаются в сто-

Фактор толерантности Гольдсмита ( $t$ ), концентрация вакансий кислорода ( $\gamma$ ), концентрация ионов трехвалентного марганца, тип симметрии ( $S$ ) и параметры ( $a$ ,  $c$ ,  $\alpha$  и  $V$ ) элементарной ячейки для анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 < \gamma \leq 0.25$ )

Химический состав	$t$ , Å	$\gamma$	$\text{Mn}^{3+}$ , %	$S$	$a$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	1.0021	0	70	$R$	5.464		60.44°	116.82
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$	0.9766	0.05	80	$R$	5.478		60.31°	117.39
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.87}$	0.9727	0.13	96	$R$	5.501		60.09°	117.92
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$	0.9675	0.20	90	$T$	3.959	7.642		119.79
$\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.75}$	0.9649	0.25	80	$T$	3.978	7.644		120.98

*Примечание.*  $R$  – ромбоэдрическая симметрия с пространственной группой  $R\bar{3}c$ ,  $T$  – тетрагональная симметрия с пространственной группой  $I4/mcm$ . Эффективные ионные радиусы были взяты из работы [28]:  $r[\text{La}^{3+}(12)] = 1.360$  Å,  $r[\text{La}^{3+}(10)] = 1.270$  Å,  $r[\text{Sr}^{2+}(12)] = 1.440$  Å,  $r[\text{Sr}^{2+}(10)] = 1.360$  Å,  $r[\text{Mn}^{2+}(5)] = 0.750$  Å,  $r[\text{Mn}^{3+}(6)] = 0.645$  Å,  $r[\text{Mn}^{3+}(5)] = 0.580$  Å,  $r[\text{Mn}^{4+}(6)] = 0.530$  Å.

рону меньших брэгговских углов (рис. 1) по мере увеличения дефицита кислорода, что соответствует увеличению объема элементарной ячейки.

В работе [23] было установлено, что для анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$  в концентрационном интервале  $0.075 \leq \delta \leq 0.1$  происходит переход к орбитально-упорядоченной  $O'$ -орторомбической структуре. Этот факт является достаточно сомнительным, так как наличие вакансий кислорода должно нарушать симметрию в расположении  $d$ -орбиталей ближайших ионов марганца и препятствовать установлению орбитального упорядочения. Согласно Гуденафу [27],  $O'$ -орторомбическая симметрия ( $c/\sqrt{2} < a \leq b$ ) вызвана кооперативным статическим ЭЯТ, результатом которого является антиферродисторсионное упорядочение  $d_{z^2}$ -орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Эффект Яна–Теллера заключается в уменьшении свободной энергии вырожденной электронной системы путем понижения ее симметрии в результате снятия вырождения электронных уровней. Необходимым условием возникновения ЭЯТ является наличие вырожденной электронной системы. Это могут быть ионы  $d^9$ ,  $d^7$  в низкоспиновом и  $d^4$  в высокоспиновом состояниях. В случае манганитов происходит снятие вырождения  $e_g$ -уровней  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрическом окружении анионов кислорода. Для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-\gamma}$  при  $x \sim 0.1$  ранее был установлен [28] переход от  $O'$ -орторомбической к  $O$ -орторомбической симметрии ( $a < c/\sqrt{2} < b$ ). Параметры элементарной ячейки рассматриваемых

в данной статье анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  приведены в таблице. Наличие тетрагональной симметрии для образцов с  $\gamma \geq 0.20$  указывает на отсутствие в них орбитального упорядочения.

Данные исследований методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 2. Результаты этого эксперимента показали, что стехиометрический образец  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  характеризуется средним размером гранул около 10 мкм, в то время как анион-дефицитные  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  – примерно 5 мкм. В данной работе под гранулами понимаются гомогенные области пространства, отделенные друг от друга сплошными линиями раздела. На рисунке видно, что размер гранул характеризуется значительным разбросом. Таким образом, можно сделать вывод, что термическая обработка поликристаллических образцов при более низких температурах уменьшает средний размер гранул и увеличивает пористость. Установлено также, что все полученные образцы обладают однородным распределением химических элементов, соответствующих номинальной химической записи  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ .

По мере увеличения дефицита кислорода  $\gamma$  объем элементарной ячейки для анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  монотонно возрастает (см. таблицу). Такое поведение объясняется тем, что в системе возрастает концентрация ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r\{\text{Mn}^{3+}(6)\} = 0.645$  Å), имеющих в октаэдрическом окружении анионов кислоро-

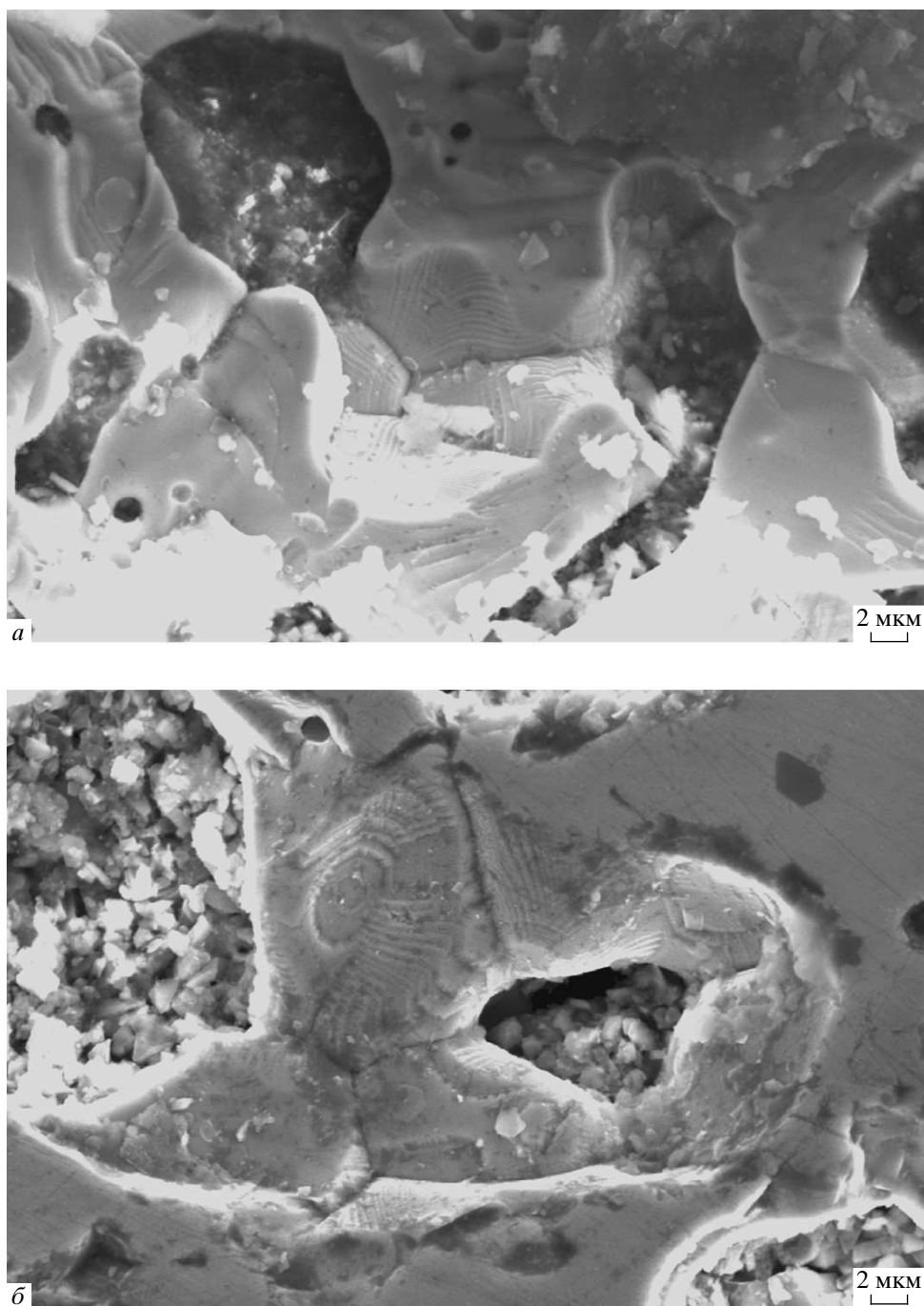
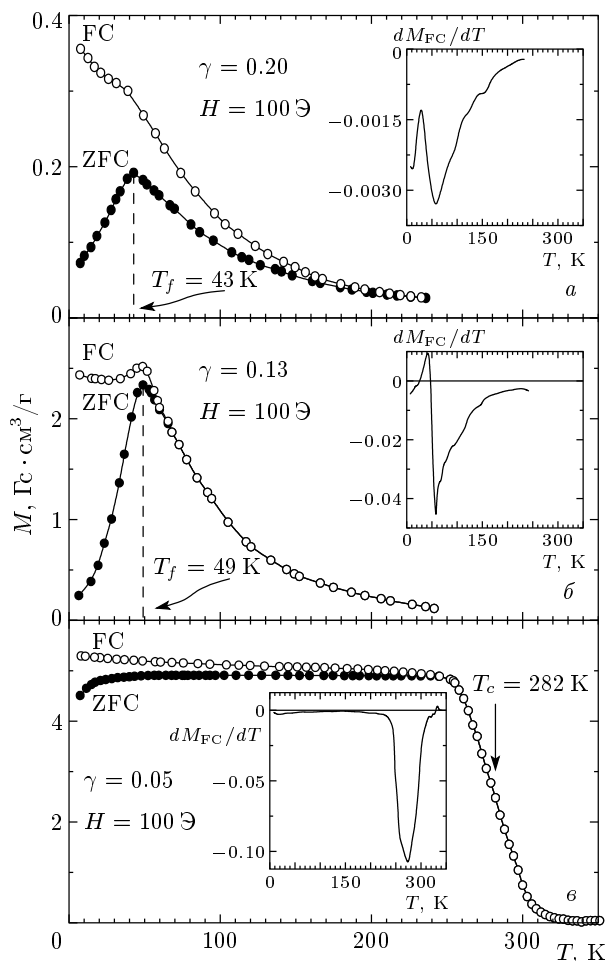


Рис. 2. Фотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе для следующих твердых растворов: стехиометрического  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  (а) и анион-дефицитного  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (б)

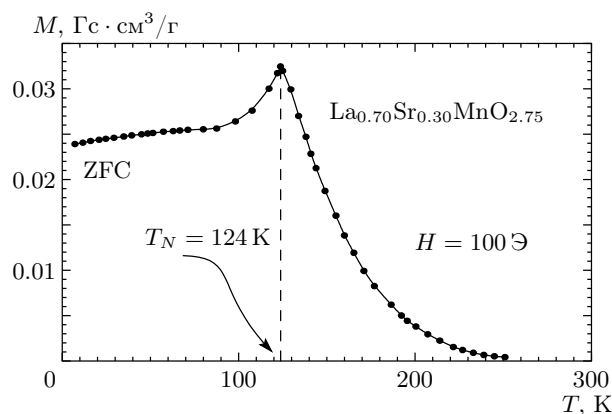
да эффективный ионный радиус больший, чем ионы  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r\{\text{Mn}^{4+}(6)\} = 0.530 \text{ \AA}$ ). При появлении вакансий кислорода происходит уменьшение координационного числа, а следовательно, и эффективного радиуса ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Вакансии кислорода

образуются именно возле ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , так как сила электростатического отталкивания между ними будет меньше, чем в случае ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Эффективный радиус  $\text{Mn}^{3+}(5)$  в пентаэдрической координации равен  $0.580 \text{ \AA}$  [29].



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельного магнитного момента в поле 100 Э, измеренная в режиме увеличения температуры после охлаждения без поля (ZFC) (темные символы) и в поле 100 Э (FC) (светлые символы) для анион-дефицитных твердых растворов:  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (а),  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.87}$  (б),  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$  (в). Вставка демонстрирует зависимость производной FC-кривой от температуры

Температурная зависимость удельного магнитного момента в ZFC- и FC-режимах для некоторых анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  представлена на рис. 3. Стехиометрический состав  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком [22] с температурой Кюри около 350 К и величиной спонтанного магнитного момента порядка  $3.66 \mu_B/\text{форм.ед.}$  При возрастании концентрации вакансий кислорода температура Кюри постепенно уменьшается. Дальний ферромагнитный порядок сохраняется в образцах



**Рис. 4.** Температурная зависимость ZFC-кривой удельного магнитного момента в поле 100 Э для анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.75}$

вплоть до  $\gamma \approx 0.05$ , о чем свидетельствует одинаковое поведение ZFC- и FC-кривых. Температура Кюри для анион-дефицитного твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$  составляет около 282 К (рис. 3в). Для образцов с  $\gamma > 0.05$  поведение ZFC- и FC-кривых значительно различается. Это, наиболее вероятно, указывает на отсутствие дальнего ферромагнитного порядка. Для  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.87}$  (рис. 3б) FC-кривая является вогнутой вниз и постепенно уменьшается выше примерно 49 К. Переход в парамагнитное состояние очень широкий. ZFC-кривая демонстрирует пик при  $T_f \sim 49$  К. Для образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (рис. 3а) наблюдается аналогичное поведение. Пик ZFC-кривой несколько уменьшается и фиксируется при температуре около 43 К. Таким образом, анион-дефицитные образцы с  $\gamma \geq 0.13$  демонстрируют свойства, характерные для кластерных спиновых стекол. Подтверждением этому является и очень плавное изменение производной FC-кривой по температуре  $\partial M_{FC}/\partial T$  (рис. 3, вставка). Постепенное уменьшение  $T_f$  с ростом  $\gamma$  означает уменьшение размеров ферромагнитных кластеров. Поведение, присущее антиферромагнетику с  $T_N = 124$  К, обнаружено для образца  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.75}$  (рис. 4).

Полевая зависимость атомного магнитного момента образцов анион-дефицитной серии  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  представлена на рис. 5. Можно выделить несколько характерных особенностей на этих зависимостях. Во-первых, для образцов с  $\gamma > 0.05$  магнитный момент полностью не насыщается в полях вплоть до 16 кЭ, что вызывает некоторые трудности в определении спонтанного

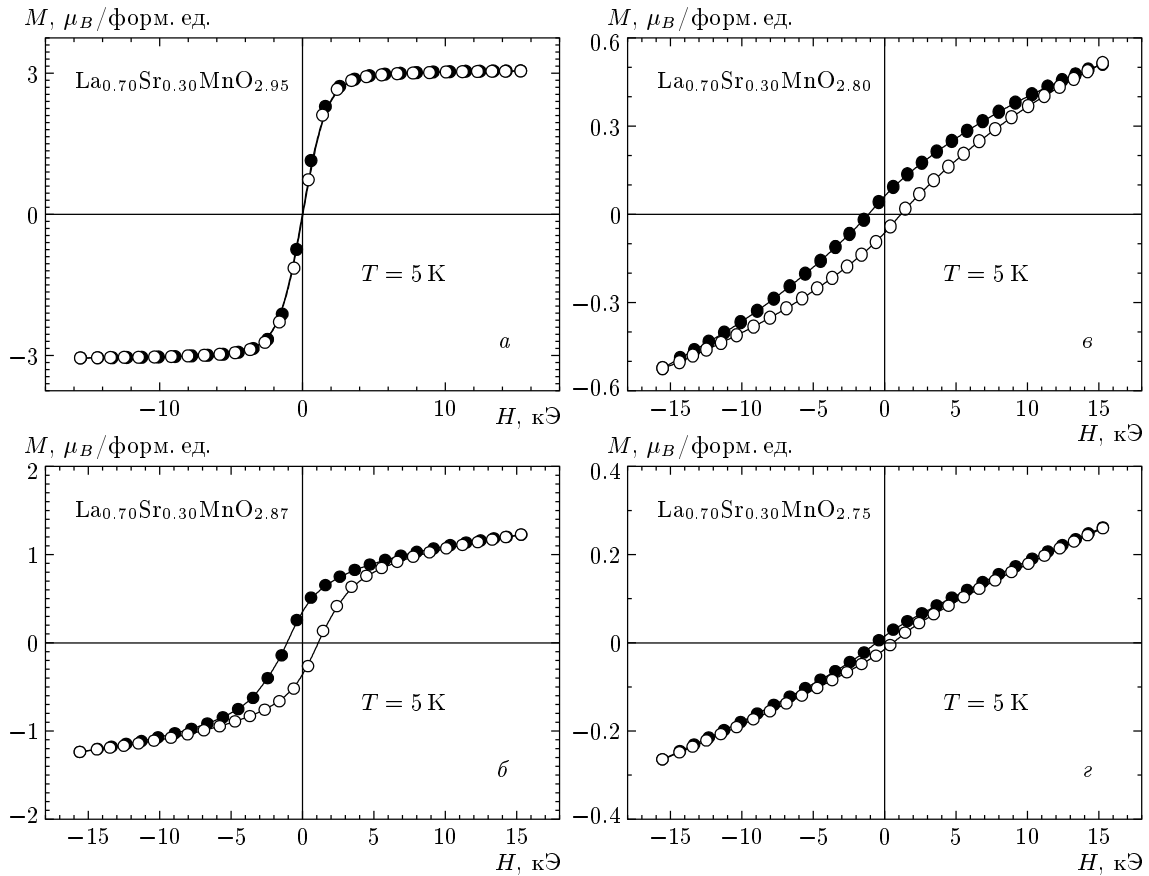


Рис. 5. Зависимость атомного магнитного момента от магнитного поля при 5 К для анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.95}$  (а),  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.87}$  (б),  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (в) и  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.75}$  (г). Темные символы обозначают результаты измерения в режиме уменьшения поля, светлые — в режиме увеличения

атомного магнитного момента  $M_s$ . Во-вторых, ни для одного из анион-дефицитных образцов  $M_s$  не достигает теоретически возможного значения равного  $[(0.70 + 2\gamma) \cdot 4 + (0.30 - 2\gamma) \cdot 3] \mu_B/\text{форм. ед.}$  в предположении полностью ферромагнитного упорядочения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Величина  $M_s$  постоянно убывает с ростом  $\gamma$ , хотя теоретически должна возрастать. Для образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.87}$  (рис. 5б) и  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.80}$  (рис. 5в) обнаружен заметный полевой гистерезис. Эти образцы характеризуются также значительными остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой.

Обобщенные результаты магнитных исследований анион-дефицитных образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  представлены на рис. 6, 7. С ростом  $\gamma$  наблюдается постоянное уменьшение спонтанного атомного магнитного момента от  $M_s \approx 3.66 \mu_B/\text{форм. ед.}$  ( $\gamma = 0$ ) до  $M_s \approx 0.02 \mu_B/\text{форм. ед.}$  ( $\gamma = 0.25$ ). Самое резкое уменьшение  $M_s$  наблюдается для образца с  $\gamma = 0.13$ .

Однако ни для одного из составов  $M_s$  не достигает своего теоретически возможного значения. Значительное увеличение коэрцитивной силы обнаружено для  $\gamma \geq 0.13$ . Этот факт свидетельствует о том, что с ростом дефицита кислорода магнитная анизотропия значительно возрастает.

Влияние вакансий кислорода на магнитные свойства Sr-замещенных манганитов можно проследить на рис. 7а. На этом рисунке представлена линейная интерполяция критической температуры магнитного фазового перехода в парамагнитное состояние в зависимости от концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  для двух серий образцов: 1) стехиометрической  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и 2) анион-дефицитной  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ . Эти две серии обладают одинаковой концентрацией ионов  $\text{Mn}^{3+}$  при выполнении условия  $x = 0.30 - 2\gamma$ . Хорошо видно, что эти две серии образцов обнаруживают одинаковое поведение  $T_{mo}$  с увеличением концентрации  $\text{Mn}^{3+}$ . Она уменьшается, однако это уменьшение не



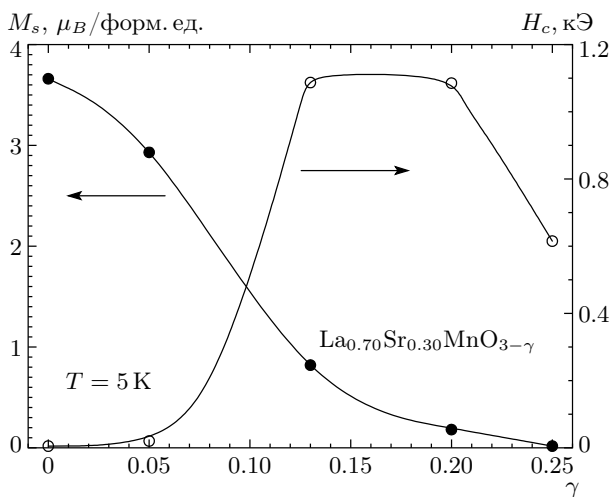


Рис. 6. Концентрационная зависимость значений спонтанного атомного магнитного момента (темные символы) и коэрцитивной силы (светлые символы) при 5 К для ряда анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 \leq \gamma \leq 0.25$ )

одинаково. Для анион-дефицитной серии уменьшение более резкое. Отсюда можно сделать вывод, что вакансии кислорода являются дополнительным параметром, который вносит значительный вклад в формирование магнитных свойств систем одинакового химического состава с переменной валентностью ионов марганца. Наличие вакансий кислорода в области с большим содержанием ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ослабляет ферромагнитные свойства вместе с увеличением отношения концентраций ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Из разности температур  $T_{mo}(x)$  и  $T_{mo}(\gamma)$  соответственно для стехиометрической и анион-дефицитной серий, определяемой как

$$\Delta T_{mo}(\gamma) = T_{mo}(x = 0.30 - 2\gamma) - T_{mo}(\gamma), \quad (2)$$

можно получить коэффициент влияния нестехиометрии по кислороду на уменьшение  $T_{mo}$ . Он составляет  $K \sim 470\gamma\text{K}^{-1}$ .

Замещенные манганиты лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\gamma}$  с дефицитом кислорода интересны с точки зрения экспериментального исследования косвенного 180-градусного обмена между ионами марганца [30]. Следует отметить, что ионы  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  являются диамагнитными. Этот факт значительно упрощает интерпретацию результатов магнитных исследований.

Для объяснения магнитных свойств замещенных манганитов Зинер разработал специальную теорию косвенных обменных взаимодействий через носители зарядов — двойной обмен [31, 32]. Этот вид

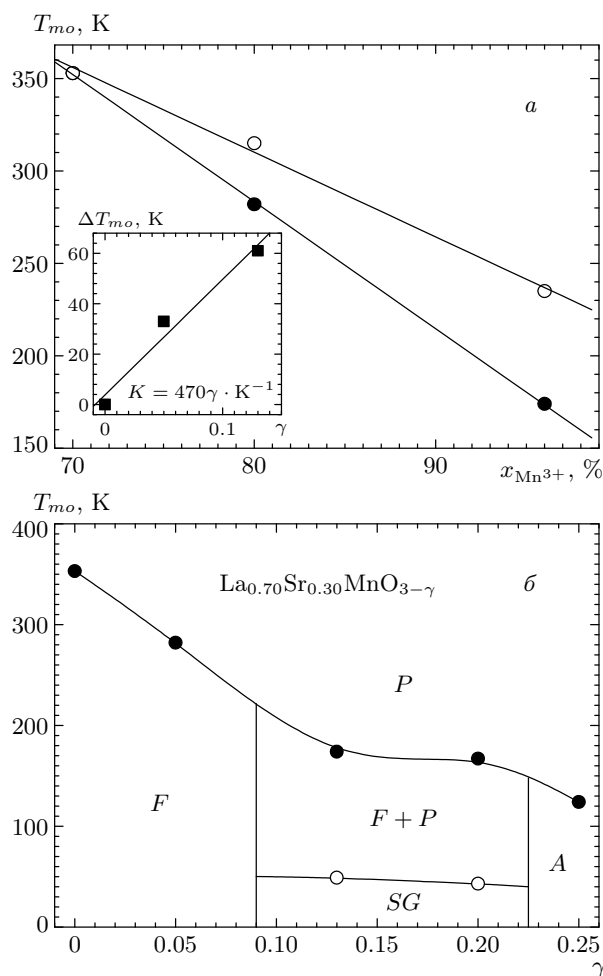


Рис. 7. Зависимость критической температуры магнитного фазового перехода (а) от концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  для твердых растворов: стехиометрических  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (светлые символы) и анион-дефицитных  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  (темные символы), а также магнитная фазовая диаграмма (б) для системы анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$ . F означает ферромагнетик, F + P — смешанное магнитное состояние из ферромагнитных кластеров в парамагнитной матрице, SG — кластерное спиновое стекло, A — антиферромагнетик и P — парамагнетик. Темные символы соответствуют температуре перехода в парамагнитное состояние, а светлые — температуре замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Вставка на рисунке а демонстрирует разность критических температур магнитного перехода для стехиометрической и анион-дефицитной серий в зависимости от концентрации вакансий кислорода

взаимодействия предпочитает ферромагнетизм и металлический тип проводимости. Однако существует много фактов, не нашедших объяснения в рамках теории двойного обмена [33].

Гуденаф сформулировал основные принципы теории сверхобмена — специфического типа косвенного обменного взаимодействия. Он предположил, что ферромагнетизм обусловлен не только сильным двойным обменом, но и спецификой обменных взаимодействий в системе ян-теллеровских ионов  $Mn^{3+}$ . Орбитальная конфигурация  $3d$ -электронов в случае снятия статических ян-теллеровских искажений определяется положением ядер ионов марганца, т. е. должна наблюдаться корреляция между электронной конфигурацией и колебательными модами ядра, для того чтобы взаимодействия  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  стали ферромагнитными. Эта так называемая квазистатическая гипотеза Гуденафа, основанная на виртуальном обмене электронами между ионами марганца, предсказывает анизотропный характер их обменных взаимодействий [34].

В общем случае энергия обменного взаимодействия системы магнитных ионов определяется гейзенберговским гамильтонианом [35]

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (3)$$

где  $\hat{S}_i, \hat{S}_j$  — операторы суммарных спинов магнитных ионов  $i$  и  $j$ , соответственно,  $J_{i,j}$  — обменный интеграл, определяемый как

$$J_{i,j} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (4)$$

где  $\varphi_i(1), \varphi_j(2)$  — волновые функции ионов  $i$  и  $j$  соответственно в состояниях 1 и 2,  $e_0$  — заряд электрона,  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — радиус-векторы состояний 1 и 2. Положительный обменный интеграл в (6),  $J_{i,j} > 0$ , соответствует ферромагнитному взаимодействию, так как минимум обменной энергии системы будет наблюдаться при условии  $\mathbf{S}_i \uparrow \uparrow \mathbf{S}_j$ . При  $J_{i,j} < 0$  устанавливается антиферромагнитное упорядочение спинов.

Расчеты обменных интегралов между суммарными спинами ионов марганца чрезвычайно трудоемки и не всегда дают близкую к наблюдаемой величину. Поэтому для нахождения возможных магнитных фазовых состояний проще и конструктивнее записывать обменный гамильтониан системы, исходя из физических соображений и экспериментальных результатов, и полагать различные измеряемые величины феноменологическими параметрами. Тогда, следуя Гуденафу [30], полагают, что  $J_{i,j}^{2,2}$  (в отсутствие ор-

битального упорядочения) и  $J_{i,j}^{3/2,3/2}$  имеют положительные, а  $J_{i,j}^{2,3/2}$  — отрицательные знаки (верхние индексы отвечают суммарным спинам  $S = 2, 3/2$  соответственно ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ).

Известно [36], что сверхобменные взаимодействия  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  являются анизотропными в орбитально-упорядоченной фазе. Для плоскостей (001) обменный интеграл больше нуля,  $J_{i,j}^{2,2}(001) > 0$ , тогда как вдоль направления [001] — меньше,  $J_{i,j}^{2,2}[001] < 0$ . В орбитально-разупорядоченной фазе эти взаимодействия изотропны, т. е. положительны вдоль всех направлений,  $J_{i,j}^{2,2} > 0$ . Для стехиометрического твердого раствора  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$  орбитальное упорядочение отсутствует, поэтому сверхобменные взаимодействия  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$  являются положительными.

Появление вакансий кислорода изменяет знак обменного интеграла для взаимодействий  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ . Сверхобменное взаимодействие  $Mn^{3+}(5)-O-Mn^{3+}(5)$  для пентаэдрической координации ионов марганца является антиферромагнитным. Подтверждением этому факту может служить соединение  $Ca^{2+}Mn^{3+}O_{2.50}^-$ , которое является антиферромагнетиком [37, 38]. Ионы  $Mn^{3+}(5)$  в нем находятся в пентаэдрической координации анионов кислорода. Таким образом, анион-дефицитные образцы  $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{3-\gamma}$  в интервале  $0 \leq \gamma \leq 0.05$  являются ферромагнетиками с немного уменьшающимися значениями  $T_{mo}$  и  $M_s$  по мере роста  $\gamma$ .

Для  $\gamma > 0.05$  объем антиферромагнитной орбитально-разупорядоченной фазы, обусловленной взаимодействием  $Mn^{3+}(5)-O-Mn^{3+}(5)$ , начинает значительно возрастать, что приводит к уменьшению спонтанного магнитного момента. Конкуренция во взаимодействии между антиферромагнитно- и ферромагнитно-упорядоченными кластерами, вероятно, приводит к состоянию кластерного спинового стекла с постепенно уменьшающейся температурой замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров. Ориентация магнитных моментов кластеров спинового стекла в области температур ниже  $T_f$  не имеет никакой пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом подобно расположению атомов в обычном стекле. В отличие от парамагнетиков, где магнитные моменты флуктуируют во времени, спиновые стекла характеризуются «замороженными» магнитными моментами, т. е. ненулевыми средними по времени векторными величинами. Состояние типа кластерного спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких

как, например, сплавы Co–Cu и Co–Ag [39, 40]. В них ферромагнитные гранулы внедрены в неферромагнитную матрицу. Реализация состояния спинового стекла для анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  подтверждается ярко выраженным пиком на температурной зависимости ZFC-кривой. Постепенное уменьшение  $T_f$  свидетельствует об уменьшении размеров ферромагнитно-упорядоченных кластеров.

В настоящей работе была проведена количественная оценка среднего размера ферромагнитных кластеров, образующихся при увеличении числа вакансий кислорода. С этой целью была использована формула Бина–Ливингстона [41], связывающая средний размер ферромагнитных включений в диалли парамагнитной матрице с константой магнитной кристаллографической анизотропии, представляющей собой не что иное как объемную плотность энергии магнитной кристаллографической анизотропии, и критической температурой  $T_f$ :

$$\langle K \rangle \langle V \rangle = k_B T_f, \quad (5)$$

где  $\langle K \rangle$  — среднее значение константы магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнитного кластера,  $\langle V \rangle$  — его средний объем,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_f$  — температура замерзания (максимум на ZFC-кривой). Константы анизотропии можно получить из уравнения [42] для энергии магнитной кристаллографической анизотропии в плоскости (100):

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (6)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  — константы магнитной кристаллографической анизотропии,  $\theta$  — угол между намагниченностью и осью [010]. Энергия магнитной кристаллографической анизотропии определяется площадью между кривыми  $M(H)$ , измеренными для монокристаллов вдоль направлений [010] и [001].

В работе [43] для монокристалла манганита  $\text{La}_{0.744}\text{Ba}_{0.186}\text{MnO}_3$  были получены значения  $K_1 = 45.3 \cdot 10^4$  эрг·см<sup>-3</sup> и  $K_2 = 73.6 \cdot 10^4$  эрг·см<sup>-3</sup> при температуре 4.2 К. Оценка среднего размера ферромагнитного кластера для образцов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $\gamma \geq 0.13$ ) с  $T_F \sim 49$  К (используются приведенные данные) дает величину около 50 нм. Таким образом, можно утверждать, что при концентрационном фазовом переходе в состояние спинового стекла образуются ферромагнитные кластеры нанометрического размера.

При концентрации вакансий кислорода  $\gamma = 0.25$  образец  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  становится зарядово-разупорядоченным антиферромагнетиком. В

этом образце присутствует 20 % ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Как правило, в манганитах ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  упорядочиваются антипараллельно [44]. А так как они имеют различные магнитные моменты, соответственно 4 и 5  $\mu_B$ /форм.ед., это обеспечивает ферромагнитный вклад в размере 1  $\mu_B$ /форм.ед. Наблюдаемый момент, равный примерно 0.02  $\mu_B$ /форм.ед., указывает на то, что, скорее всего, ионы  $\text{Mn}^{2+}$  исключены из обменных взаимодействий вакансиями кислорода. Последние должны располагаться преимущественно около ионов  $\text{Mn}^{2+}$  из-за слабости электростатического отталкивания.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования химического фазового состава, кристаллоструктурных и магнитных свойств манганита со структурой перовскита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  ( $0 \leq \gamma \leq 0.25$ ) в зависимости от концентрации вакансий кислорода. Стехиометрический твердый раствор  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  получен по обычной керамической технологии на воздухе, в то время как анион-дефицитные  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  — методом топотактических реакций в вакууме. Микроструктура и химический фазовый состав всех образцов исследованы на сканирующем электронном микроскопе. Обнаружено, что средний размер гранул стехиометрического твердого раствора  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ , полученного при 1550 °С, составляет около 10 мкм, в то время как для анион-дефицитных твердых растворов  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  он уменьшается примерно до 5 мкм. Термическая обработка при более низких температурах ведет к уменьшению среднего размера гранул. Установлено, что образцы с  $0 \leq \gamma \leq 0.13$  обладают ромбоэдрической (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 2$ ) элементарной ячейкой, тогда как с  $\gamma \geq 0.20$  — тетрагональной (пространственная группа  $I4/mcm$ ,  $Z = 2$ ). Приведены экспериментальные доказательства изменения магнитного фазового состояния исследованного манганита с уменьшением содержания кислорода. Показано, что анион-дефицитные твердые растворы  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{3-\gamma}$  испытывают ряд последовательных магнитных фазовых превращений в основном состоянии: от ферромагнетика ( $0 \leq \gamma \leq 0.05$ ) через неоднородное магнитное состояние, подобное кластерному спиновому стеклу ( $0.13 \leq \gamma \leq 0.20$ ) к зарядово-разупорядоченному антиферромагнетиком ( $\gamma = 0.25$ ). Выполнена оценка среднего

размера ферромагнитных кластеров в состоянии спинового стекла, которая дала  $r \approx 50$  нм. Показан значительный вклад вакансий кислорода в формирование магнитных свойств манганитов. Обобщенные магнитные данные представлены в виде концентрационных зависимостей спонтанного магнитного момента и коэрцитивной силы. Построена магнитная фазовая диаграмма. Обсуждается наиболее вероятный механизм формирования магнитного фазового состояния в Sr-замещенных анион-дефицитных манганитах. Предполагается, что в случае отсутствия орбитального упорядочения уменьшение координации магнитного иона ведет к изменению знака косвенных сверхобменных взаимодействий  $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (Задание 3.3) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф04Р-076).

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Chabara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
2. R. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
3. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
4. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4448 (1995).
5. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
6. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
7. S. V. Trukhanov, *J. Mater. Chem.* **13**, 347 (2003).
8. J. Töpfer and J. B. Goodenough, *J. Sol. St. Chem.* **130**, 117 (1997).
9. R. A. DeSouza, M. S. Islamb, and E. Ivers-Tiffée, *J. Mater. Chem.* **9**, 1621 (1999).
10. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
11. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo et al., *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
12. С. М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004).
13. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
14. G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 615 (1970).
15. I. Dzialoshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.* **4**, 241 (1958).
16. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
17. S. V. Trukhanov, N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk et al., *J. Sol. St. Chem.* **169**, 85 (2002).
18. A. Barnabé, F. Millange, A. Maignan et al., *Chem. Mater.* **10**, 252 (1998).
19. A. Barnabé, M. Gaudon, C. Bernard et al., *Mater. Res. Bull.* **39**, 725 (2004).
20. B. C. Tofield and W. R. Scott, *J. Sol. St. Chem.* **100**, 183 (1974).
21. C. R. Wiebe, J. E. Greedan, J. S. Gardner et al., *Phys. Rev. B* **64**, 064421-7 (2001).
22. С. В. Труханов, М. В. Бушинский, И. О. Троянчук, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **126**, 874 (2004).
23. N. Abdelmoula, K. Guidara, A. Cheikh-Rouhou, and E. Dhari, *J. Sol. St. Chem.* **151**, 139 (2000).
24. С. В. Труханов, И. О. Троянчук, Н. В. Пушкарев, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 356 (2002).
25. Y. M. Goldsmidt, *J. Maten Naturwid Klass.* **2**, 97 (1926).
26. E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
27. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
28. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, H. Szymczak et al., *ЖЭТФ* **120**, 183 (2001).
29. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
30. Г. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968), с. 311.
31. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
32. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 440 (1951).
33. S. V. Trukhanov, N. V. Kasper, I. O. Troyanchuk et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **233**, 321 (2002).
34. J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**, 373 (1961).
35. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978), с. 547.
36. S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184424 (2002).

37. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Sol. St. Chem.* **44**, 89 (1982).
38. K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon et al., *J. Sol. St. Chem.* **45**, 71 (1982).
39. S. Nafis, J. A. Woollam, Z. S. Shan, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **70**, 6050 (1991).
40. F. Conde, C. Gomez-Polo, and A. Hernando, *J. Magn. Mater.* **138**, 123 (1994).
41. C. P. Bean and J. D. Livingstone, *J. Appl. Phys.* **30**, S120 (1959).
42. H. J. Williams, *Phys. Rev. B.* **52**, 747 (1937).
43. Yu. Bukhantsev, Ya. M. Mukovskii, and H. Szymczak, *J. Magn. Mater.* **272**, 2053 (2004).
44. I. O. Troyanchuk, S. V. Trukhanov, D. D. Khalyavin, and H. Szymczak, *J. Magn. Mater.* **208**, 217 (2000).