

РОЛЬ СВЕРХОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФЕРРОМАГНЕТИЗМЕ МАНГАНИТОВ

И. О. Троянчук^{a}, М. В. Бушинский^a, Н. В. Волков^b,
В. Сиколенко^c, Е. А. Ефимова^d, С. Риттер^{e**}*

^a ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Беларусь

^b Институт физики им. Л. В. Киренского Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^c Helmholtz Center Berlin
14109, Berlin, Germany

^d Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^e Institut Laue-Langevin
38042, Grenoble Cedex 9, France

Поступила в редакцию 5 мая 2014 г.

Проведены нейтронографические и магнитные измерения соединения состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, в котором ионы марганца находятся в окислительном состоянии, близком к $3+$. Показано, что это соединение — ферромагнетик с $T_C = 145$ К и магнитным моментом $3.1 \mu_B/\text{Mn}$ при $T = 10$ К. Признаков кооперативного орбитального упорядочения не обнаружено. При замещении части ионов Nb^{5+} на ионы Mg^{2+} появляются ионы Mn^{4+} , однако усиления ферромагнетизма не наблюдалось. Увеличение структурных искажений ведет к уменьшению ферромагнитной компоненты. Предполагается, что ферромагнитное состояние обусловлено существенной гибридизацией e_g -орбиталей марганца и кислорода, что усиливает положительную часть сверхобменных взаимодействий.

DOI: 10.7868/S0044451015010083

1. ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнетизм манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln — лантаноид, A — щелочноземельный ион) обычно объясняется в модели двойного обмена, предложенной Зинером в 1951 г. [1]. В этой модели ферромагнетизм обусловлен свободным перемещением носителей заряда между разновалентными ионами марганца. При этом предполагается, что сверхобменные взаимодействия в основном антиферромагнитны и не дают существенного вклада в ферромагнитную часть обмена [2]. Конкуренция между ферромагнитными и антиферромагнит-

ными взаимодействиями может быть причиной колоссального магнитосопротивления [2].

Де Жен развил теорию двойного обмена и предсказал, что при концентрационном переходе от антиферромагнитного состояния (LnMnO_3) в ферромагнитное ($\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $x \sim 0.2$) должна возникать неколлинеарная магнитная структура [3]. Однако исследования методами ЯМР [4, 5] и нейтронографии [6, 7] свидетельствуют в пользу образования смешанного двухфазного магнитного состояния. Кроме того, было обнаружено, что ферромагнитное состояние может возникнуть в манганитах без эффекта смешанной валентности ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [8–13]. Например, базовое соединение LaMnO_3 выше температуры перехода орбитальный порядок—беспорядок (вблизи 750 К) ведет себя по магнитным свойствам как ферромаг-

*E-mail: troyan@physics.by

**C. Ritter

нетик с аппроксимированной точкой Кюри 160 К [12]. Это означает, что орбитальное разупорядочение приводит к переходу от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Установлено, что дальний ферромагнитный порядок возникает в системе $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ при $x > 0.15$ без наличия ионов Mn^{4+} [8]. Магнитные свойства $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ близки к чисто ферромагнитному состоянию с температурой Кюри $T_C = 65$ К [8–10]. Сначала Гуденаф интерпретировал ферромагнетизм в этой системе динамической связью заполнения e_g -орбиталей с колебаниями решетки — «вибрационным» сверхобменом [11, 12]. Однако нейтронографические исследования системы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ не выявили явной структурной неоднородности [8]. Поэтому было предположено, что орбитальное упорядочение является однородным по кристаллу вплоть до $x = 0.5$, и магнитная структура была рассчитана в однородной модели наклона магнитных подрешеток [8]. Для того чтобы совместить орбитальное упорядочение и ферромагнетизм, была высказана гипотеза, что статическое орбитальное упорядочение может привести к однородному ферромагнитному упорядочению путем смешивания d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей [10]. Однако переход орбитальный порядок–беспорядок является фазовым переходом первого рода и происходит через двухфазное состояние [12]. Кроме того, двойной обмен не играет существенной роли в $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и не может привести к неколлинеарной магнитной структуре. Важно отметить, что орбитально-разупорядоченный $\text{LaMn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_3$ характеризуется более сильными положительными обменными взаимодействиями по сравнению с $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$, в котором предполагается наличие орбитального упорядочения [8]. Отметим, что согласно измерениям динамической магнитной восприимчивости $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ содержит антиферромагнитные кластеры в ферромагнитной матрице [14].

В работе [15] предположено, что замещение ионов марганца на ионы галлия может трансформировать орбитали d_{z^2} в $d_{x^2-y^2}$ соседних ионов марганца, благодаря чему образуется ферромагнитный кластер вокруг ионов галлия. Более поздние исследования локальной структуры системы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ не выявили структурных искажений октаэдров MnO_6 в составах при $x > 0.5$ [16, 17]. Однако константа Вейса состава $x = 0.6$ больше, чем в $x = 0.5$ [8]. Это свидетельствует о более сильных ферромагнитных взаимодействиях в неискаженных составах, что не согласуется с гипотезой о транс-

формации типа орбитального упорядочения, высказанной в работе [15]. Исследования структуры системы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ показали, что структурные искажения октаэдров MnO_6 не изменяются до $x = 0.5$ [18]. Однако ферромагнитное состояние при этом полностью разрушается за счет усиления роли антиферромагнитных взаимодействий. Это происходит вследствие уменьшения угла связи Mn-O-Mn , который контролирует величину гибридизации e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода, т. е. ковалентность.

Диэлектрическое ферромагнитное состояние также было обнаружено в манганите $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, в котором ионы разовалентного марганца также отсутствуют [19]. Для того чтобы выяснить природу ферромагнитного упорядочения в этом составе, мы провели нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структур при низких температурах серии твердых растворов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$. При замещении ионов Nb^{5+} на ионы Mg^{2+} часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние и формально возникает режим с оптимальным допированием. При этом ожидалось усиление ферромагнитных свойств за счет двойного обмена. Однако с ростом содержания ионов четырехвалентного марганца наблюдалось ослабление ферромагнетизма.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05$) и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ были получены методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии. Исходные реагенты высокой чистоты La_2O_3 , Mn_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO , SrCO_3 и CaCO_3 были взяты в стехиометрическом соотношении и тщательно смешаны (300 об./мин., 30 мин.) в планетарной шаровой мельнице фирмы “RETSCH” РМ-100. La_2O_3 был предварительно отожжен при температуре 1100°C для удаления влаги. Синтез образцов проводился в два этапа. Вначале образцы обжигались при температуре 1400°C в течение 5 ч. Окончательный синтез проводился при температуре 1500°C – 1550°C на воздухе в течение 7 ч. Затем образцы охлаждались со скоростью 300 град/ч до температуры 300°C . Нейтронографические исследования были проведены на дифрактометре высокого разрешения D2B (ILL, Grenoble, France). Уточнение кристаллической и магнитной структур

проводилось по методу Ритвельда с использованием программы FullPROF. Магнитные измерения были выполнены на установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На вставке рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности составов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$, измеренные при $T = 5$ К. Состав $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ имеет около 20% ионов Mn^{4+} , т.е. находится в режиме легирования близком к оптимальному. На графике видно, что спонтанный магнитный момент на один ион марганца для образца, не содержащего ионов магния, превышает $3 \mu_B$. Коэрцитивная сила очень мала, что свидетельствует о слабой магнитной анизотропии. Появление разновалентных ионов марганца ведет к незначительному понижению спонтанной намагниченности. Температурные зависимости намагниченности, измеренные в малом внешнем магнитном поле (рис. 1), также свидетельствуют о некотором уменьшении температуры Кюри образца, легированного ионами четырехвалентного марганца. На рис. 2 представлены температурная и полевая зависимости намагниченности образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$. В этом образце, так же как и в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, отсутствуют разновалентные ионы марганца. На

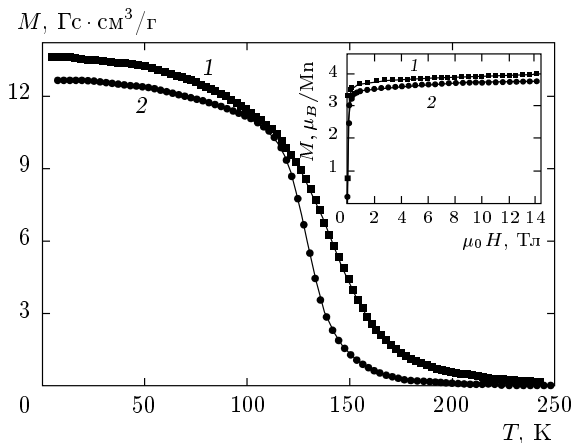


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ (1) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ (2), измеренные во внешнем магнитном поле 0.01 Тл. На вставке показаны полевые зависимости намагниченности этих же образцов, измеренные при $T = 5$ К

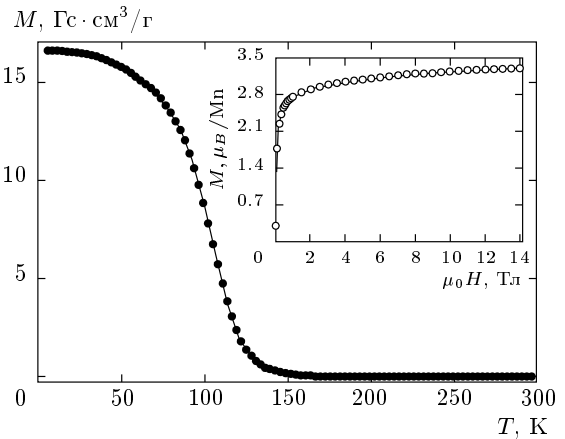


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, измеренная во внешнем магнитном поле 0.01 Тл. На вставке показана полевая зависимость намагниченности этого же образца, измеренная при $T = 5$ К

графиках видно, что температура Кюри и спонтанная намагниченность заметно уменьшились по сравнению с образцом $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$.

Нейтроннографические исследования образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ показали, что при комнатной температуре кристаллическая структура является ромбоэдрической (пространственная группа $R\bar{3}c$). Однако при понижении температуры в образцах происходит структурный фазовый переход в орторомбическую фазу (пространственная группа $Pnma$). Структурный переход не связан с магнитным упорядочением, так как наблюдался значительно выше температуры Кюри — вблизи $T = 250$ К. Рассчитанный и уточненный профили нейтронограммы образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$, полученной при $T = 10$ К, приведены на рис. 3. На рисунке видно хорошее согласие между экспериментальным спектром и расчетным. Уточнение заселенности различных кристаллоструктурных позиций показало, что образцы являются стехиометрическими по катионам и кислороду. Длины связей между ионами марганца и кислорода (Mn-O) в орторомбической фазе (таблица) незначительно отличаются друг от друга, подобно тому, как это наблюдалось в орбитально разупорядоченном орторомбическом $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, который проявляет колоссальный магниторезистивный эффект вблизи точки Кюри [20]. Замена ионов ниобия на ионы магния привело к уменьшению объема элементарной ячейки. Однако ионный радиус Mg^{2+} больше ионного радиуса Nb^{5+} . Поэтому уменьшение объема

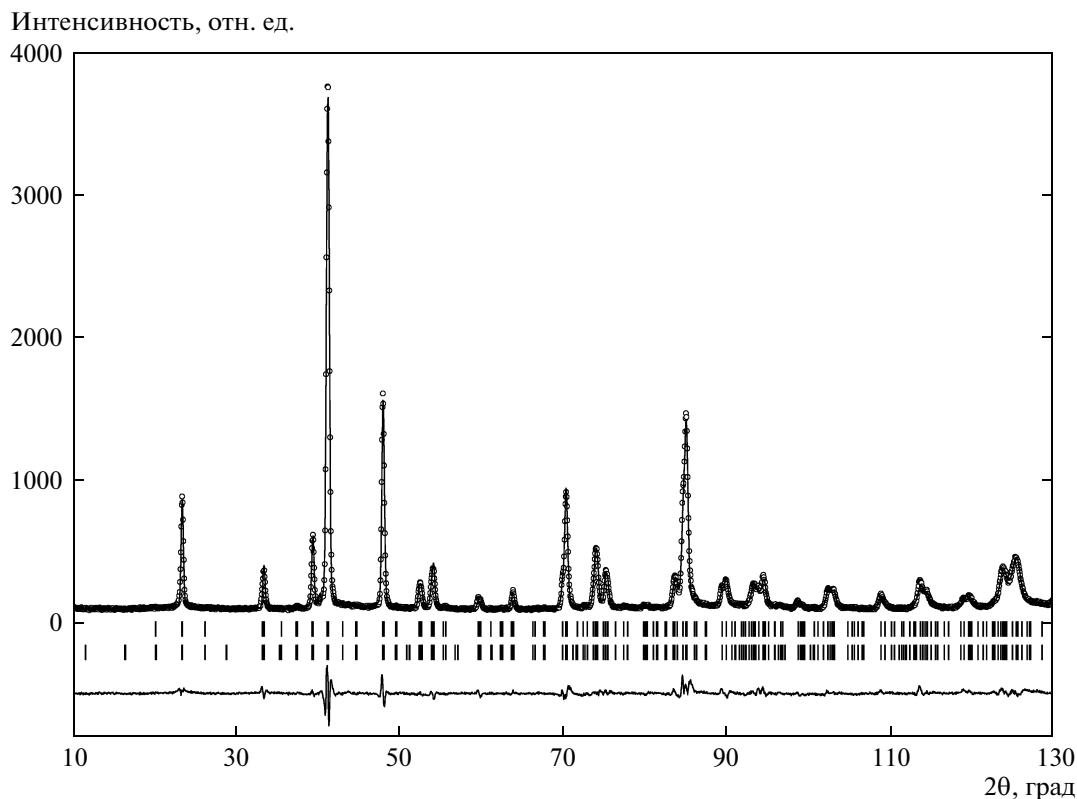


Рис. 3. Измеренный (точки) и рассчитанный (сплошная линия) профили нейтронограммы образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ ($T = 10$ К). Штрихами обозначены брэгговские рефлексы: верхний ряд относится к кристаллической фазе, нижний — к магнитной. Нижняя кривая соответствует разности между измеренными и рассчитанными значениями

связано с образованием ионов Mn^{4+} со значительно меньшим ионным радиусом, чем у Mn^{3+} . Уточненный магнитный момент на один ион марганца немного больше в образце, не содержащем ионов магния (таблица), что соответствует магнитным измерениям.

Из расчета структурных параметров следует, что орторомбические искажения решетки не являются следствием кооперативного орбитального упорядочения. Оба образца при низких температурах имеют примерно одинаковое соотношение параметров ячейки характерное для орбитально-разупорядоченной фазы. Согласно работам [8, 12, 15], кооперативное орбитальное упорядочение должно приводить к соотношению параметров элементарной ячейки $b/\sqrt{2} < c < a$, тогда как наблюдалось соотношение $c > a \approx b/\sqrt{2}$, характерное для не ян-теллеровских систем типа ферритов и хромитов со структурой перовскита. Однако локального статического ян-теллеровского искажения, исходя из наших данных, исключить нельзя. Поэтому ферромагне-

тизм изученных образцов не может быть обусловлен кооперативным орбитальным упорядочением или двойным обменом. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, знак 180-градусного сверхобменного взаимодействия между $\text{Mn}(e_g)\text{--O--Mn}(e_g)$ для иона Mn^{3+} в случае отсутствия орбитального упорядочения не определен [9]. Это означает, что антиферромагнитная часть обмена равна ферромагнитной. Однако это справедливо только в случае чисто ионной связи с целыми значениями валентности катионов и анионов. В случае ковалентной составляющей химической связи происходит гибридизация e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода. Это означает, что часть времени e_g -электроны проводят на кислороде, и формальная заселенность e_g -орбиталей марганца уменьшается, тем самым способствуя увеличению ферромагнитной доли сверхобмена. В ионной модели аналогичный эффект происходит при замещении части ионов трехвалентного лантана на двухвалентные щелочноземельные ионы. При этом появляются ионы четырехвалентного марганца. Ко-

Таблица. Параметры кристаллической и магнитной структур, уточненные по методу Ритвельда, для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$

Образец	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Nb}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$
Температура	10 К	5 К
Пространственная группа	$Pnma$	$Pnma$
Параметры элементарной ячейки		
a , Å	5.521(1)	5.512(3)
b , Å	7.810(2)	7.800(2)
c , Å	5.557(7)	5.549(1)
Координаты атомов		
La/Sr	0.509(1), 0.25, 0.00001	0.513(1), 0.25, 0.002(1)
O(1)	-0.008(2), 0.25, -0.059(7)	-0.004(9), 0.25, -0.061(5)
O(2)	0.258(1), 0.031(2), 0.238(6)	0.265(5), 0.031(1), 0.233(9)
Длины связей		
Mn-O(1), Å	1.981(1)	1.980(1)
Mn-O(2), Å	1.961(7)	1.971(2)
Mn-O(2), Å	1.988(3)	1.977(5)
Магнитный момент Mn		
μ_z , μ_B	3.1	3.0
Факторы достоверности		
R_p/R_{wp} , %	5.08/6.58	3.53/5.09
R_{Bragg} , %	6.07	3.65
Магнитный R -factor	11.5	5.61

валентность приводит к смешанной валентности ионов вследствие усреднения электронной плотности в определенном временном масштабе. Уменьшение ковалентной составляющей связи приводит к уменьшению ферромагнитной компоненты независимо от отношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Так, температура Кюри слабо искаженного $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ равна 380 К, тогда как температура Кюри $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ равна 250 К. В последнем составе искажения существенно больше. Аналогичная картина наблюдается для составов, не содержащих ионы Mn^{4+} (рис. 1, 2). С другой стороны, структурный беспорядок может ослабить ковалентность вследствие локальных вариаций угла связи Mn-O-Mn. Этот угол контролирует величину гибридизации орбиталей марганца и кислорода. Скорее всего, именно этим эффектом обусловлено ослабление ферромагнетизма в образце, содержащем ионы магния. Исследования струк-

туры системы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ [18] показали, что структурные искажения октаэдров MnO_6 не изменяются до $x = 0.5$. Однако ферромагнитное состояние при этом полностью разрушается (спиновое стекло) за счет усиления роли антиферромагнитных взаимодействий. Это происходит вследствие уменьшения угла связи Mn-O-Mn, который контролирует величину гибридизации e_g -орбиталей марганца и $2p$ -орбиталей кислорода — ковалентность.

Согласно спектроскопическим исследованиям, плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми в металлических манганитах очень мала, что объясняется образованием псевдощели из-за сильных корреляционных эффектов [21]. Это согласуется с теоретическим рассмотрением, которое показывает, что большинство e_g -электронов в манганитах в металлическом состоянии локализовано [22]. В этом случае ферромагнетизм может

быть обусловлен положительными сверхобменными взаимодействиями, связанными с виртуальными возбуждениями e_g -электронов в орбитали соседних ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Такое предположение хорошо коррелирует с магнитными фазовыми диаграммами наполовину легированных манганитов. В этих манганитах антиферромагнитная и ферромагнитная части сверхобменных взаимодействий очень близки по величине, и небольшие изменения параметров приводят к переходу из одного магнитного состояния в другое и к эффекту колоссального магнитосопротивления [23]. Реализация антиферромагнитного металлического состояния A -типа с высокой температурой Нееля [23] также свидетельствует о локализованном характере большинства e_g -электронов и слабой роли носителей заряда в обменных взаимодействиях. В модели сверхобменных взаимодействий хорошо понятен антиферромагнетизм манганитов при допировании более чем наполовину. В этом случае антиферромагнитный вклад от t_{2g} -электронов доминирует над вкладом от e_g -электронов, так как их количество уменьшается с ростом концентрации щелочноземельного металла. В режиме оптимального допирования искажения решетки минимальны и антиферромагнитные взаимодействия малы. Однако орторомбические искажения решетки в $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ приводят к конкуренции обменных взаимодействий и колоссальному магниторезистивному эффекту вблизи T_C . В этом случае антиферромагнитные кластеры выявлены в парамагнитной области выше T_C [24]. Конкуренция между более ковалентным ферромагнитным и менее ковалентным (более структурно искаженным) антиферромагнитным состояниями является причиной колоссального магнитосопротивления и в кобальтитах [25].

Скорее всего, ферромагнитное упорядочение несовместимо с орбитальным упорядочением по типу $LaMnO_3$. Действительно, нейтронографические исследования системы $LaMn_{1-x}Ga_xO_3$ [8] указывают на магнитную двухфазность, так как температуры Кюри и Нееля в некоторых составах различаются. Магнитная восприимчивость $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ под небольшим давлением резко увеличивается [9]. Это указывает на то, что в этом составе при нормальном давлении есть антиферромагнитные кластеры, которые под давлением или во внешнем магнитном поле переходят в ферромагнитное состояние. Структурная двухфазность может маскироваться релаксацией напряжений через когерентную межфазную границу. Нейтронографические исследования выявили магнитную двухфазность слабодопированных моно-

кристаллов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.125$) [7]. Обнаруженная антиферромагнитная фаза A -типа, скорее всего, обусловлена локальным орбитальным упорядочением подобным тому, что наблюдалось в исходном соединении $LaMnO_3$, которое также является антиферромагнетиком A -типа.

В заключение отметим, что проведенные в настоящей работе исследования и анализ экспериментальных фактов показывают, что ферромагнетизм манганитов обусловлен сверхобменными взаимодействиями, которые, скорее всего, более сильные, чем двойной обмен. В этой модели ферромагнетизм связан с виртуальными возбуждениями e_g -электронов и переходами на вакантные орбитали соседних ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые облегчаются при наличии достаточно сильной ковалентной связи. Структурные искажения решетки, а также орбитальное упорядочение ослабляют ковалентную составляющую химической связи и способствуют усилению антиферромагнитной части обменных взаимодействий и более глубокой локализации носителей заряда. Магнитосопротивление обусловлено тем, что положительная и отрицательная части сверхобменных взаимодействий могут быть близки по величине и магнитное поле индуцирует ферромагнитное проводящее состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф12СО-026).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
2. C. Şen, G. Alvarez, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **98**, 127202 (2007).
3. P.-G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
4. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi et al., Phys. Rev. B **56**, 6036 (1997).
5. K. Kumagai, A. Iwai, Y. Tomioka et al., Phys. Rev. B **59**, 97 (1999).
6. M. Hennion and F. Moussa, New J. Phys. **7**, 84 (2005).
7. H.-F. Li, Y. Su, Y. G. Xiao et al., Eur. Phys. J. B **67**, 149 (2009).
8. J. Blasco, J. García, J. Campo et al., Phys. Rev. B **66**, 174431 (2002).
9. J.-S. Zhou, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi et al., Phys. Rev. B **78**, 220402(R) (2008).

10. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **77**, 172409 (2008).
11. J.-S. Zhou, H. Q. Yin, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **63**, 184423 (2001).
12. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
13. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, and H. Szymczak, *Mat. Res. Bull.* **32**, 1637 (1997).
14. D. Rinaldi, R. Caciuffo, J. J. Neumeier et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, E571 (2004).
15. J. Farrell and G. A. Gehring, *New J. Phys.* **6**, 168 (2004).
16. M. C. Sánchez, G. Subías, J. García et al., *Phys. Scr.* **2005**, 641 (2005).
17. M. C. Sánchez, J. García, G. Subías et al., *Phys. Rev. B* **73**, 094416 (2006).
18. J. Blasco, V. Cuartero, J. García et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 076006 (2012).
19. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, H. Szymczak et al., *Eur. Phys. J. B* **28**, 75 (2002).
20. Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn et al., *Phys. Rev. B* **58**, 2684 (1998).
21. T. Saitoh, D. S. Dessau, Y. Moritomo et al., *Phys. Rev. B* **62**, 1039 (2000).
22. T. V. Ramakrishnan, H. R. Krishnamurthy, S. R. Hassan et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 157203 (2004).
23. Y. Tokura, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006).
24. D. N. Argyriou, J. W. Lynn, R. Osborn et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 036401 (2002).
25. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, and L. S. Lobanovsky, *J. Appl. Phys.* **114**, 213910 (2013).