

Упорядочение катионов и магнитные свойства в системе неодим-бариевых манганитов

© С.В. Труханов,¹ В.В. Федотова,¹ А.В. Труханов,² Н. Szymczak,³ С.Е. Botez⁴

¹ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

e-mail: truhanov@ifftp.bas-net.by

² Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, 210036 Витебск, Белоруссия

³ Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland

⁴ The University of Texas at El Paso El Paso, TX 79968-0515, USA

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2006 г. В окончательной редакции 17 апреля 2007 г.)

Получены манганиты $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$ с упорядоченным расположением катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} . Исходный стехиометрический Ва-разупорядоченный твердый раствор $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$, синтезированный на воздухе по обычной керамической технологии, характеризуется орторомбической ($SG = Imma$, $Z = 4$) элементарной ячейкой и является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C \approx 151$ К. Средний размер кристаллита исходного образца составляет $\langle D \rangle \approx 2.169 \mu\text{m}$. Отжиг исходного образца в восстановительной среде $P[\text{O}_2] \approx 10^{-4}$ Па, а затем на воздухе при умеренной температуре $T = 800^\circ\text{C}$ ведет к образованию материала с размером кристаллита $\langle D \rangle \approx 440$ nm. Такой образец состоит из двух перовскитных фаз: Ва-упорядоченной стехиометрической $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, которая описывается тетрагональной ($SG = P4/mmm$, $Z = 2$) элементарной ячейкой и имеет температуру Кюри ~ 301 К, и Ва-разупорядоченной сверхстехиометрической $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$, которая описывается орторомбической ($SG = Imma$, $Z = 4$) элементарной ячейкой и $T_C \sim 121$ К. Значительные изменения магнитных свойств объясняются на основании химического фазового расслоения с учетом катионного упорядочения.

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

Введение

Недавно были открыты уникальные физические свойства слоистых манганитов типа $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$ и лантаноиды), обусловленные упорядочением катионов в А-подрешетке перовскита [1–7]. Главная структурная особенность этих Ва-упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости MnO_2 чередуются с двумя плоскостями LnO и BaO , полностью заполненными одним типом катионов, в результате чего октаэдр MnO_6 искажается периодически. Физические свойства таких Ва-упорядоченных соединений $\text{LnBaMn}_2\text{O}_6$ не могут объясняться с учетом лишь одного толеранц-фактора, как это происходит в случае статистического распределения катиона-заместителя для твердых растворов $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ [8].

Ва-упорядоченные соединения могут быть получены методом топотактических восстановительно-окислительных реакций [9]. Стехиометрические по кислороду твердые растворы $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$, полученные на воздухе по обычной керамической технологии, являются кубическими ($SG = Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) со статическим распределением катионов Ln^{3+} и Ba^{2+} , в то время как аниондефицитные соединения $\text{LnBaMn}_2\text{O}_3$, полученные отжигом твердых растворов $\text{Ln}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ в восстановительной среде, обладают тетрагональной ($SG = P4/mmm$, $Z = 2$) элементарной

ячейкой с упорядоченным распределением катионов Ln^{3+} и Ba^{2+} . Плоскости оснований перовскитного кубооктаэдра полностью заполнены одним типом ионов и чередуются вдоль направления [001]. Вакансии кислорода сосредоточены в плоскостях, содержащих редкоземельный ион LnO_x . Такая кристаллическая структура подобна структуре YBaCuFeO_5 [10].

В работе [11] было показано, что окисление на воздухе аниондефицитного соединения $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ приводит к образованию стехиометрического Ва-упорядоченного соединения $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, элементарная ячейка которого также является тетрагональной ($SG = P4/mmm$, $Z = 2$). Различная степень упорядочения катионов в А-подрешетке определяет природу основного магнитного состояния. Такой тип упорядочения катионов уменьшает объем элементарной ячейки, а также увеличивает средний угол валентной связи $\langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle$ и, как следствие этого, увеличивает температуру перехода из металлического ферромагнитного состояния в диэлектрическое парамагнитное с ~ 140 до ~ 320 К. Как в первом, так и во втором случае чуть ниже T_C наблюдается максимум магнитосопротивления [11]. Перспективы практического использования таких материалов связаны с тем, что фазовые переходы находятся в области комнатных температур.

В работе [12] было показано, что для Ва-упорядоченных манганитов $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ с полным (100%) порядком в расположении катионов основным магнитным состоянием является антиферромагнитное А-типа. В соединении $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ антиферромагнитная фаза *СЕ*-типа сосуществует с ферромагнитной, что подтверждает — электронное фазовое расслоение в манганитах является не только результатом случайного заполнения А-подрешетки, а определяется еще и конкуренцией ферромагнитных взаимодействий с зарядовым упорядочением. Последнее, в свою очередь, сильно подвержено влиянию со стороны незначительных изменений локальной структуры на уровне первой координационной сферы [13].

Интересно отметить, что антиферромагнитное основное состояние наблюдается только для манганитов с максимальной (100%) степенью кристаллографического упорядочения катионов Ln^{3+} и Ba^{2+} . С помощью особых технологических условий обработки можно получить целый ряд твердых растворов $[\text{Ln}_g\text{Ba}_{1-g}]_B[\text{Ln}_{1-g}\text{Ba}_g]_B\text{Mn}_2\text{O}_6$ с различной степенью кристаллографического упорядочения катионов Ba^{2+} от 0 до 100% [14], и это будут химически однофазные продукты. Катионное разупорядочение катионов Ba^{2+} подавляет антиферромагнетизм, и твердые растворы на основе La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} становятся ферромагнетиками.

Все вышесказанное относится к соединениям и твердым растворам, для которых отношение чисел А-катионов одинаково и равно $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+} = 1/1$. Возникает вопрос: возможна ли реализация Ва-упорядоченного состояния в твердых растворах, для которых $\text{Ln}^{3+}/\text{Ba}^{2+} \neq 1/1$, и каков его механизм?

Недавно были синтезированы и исследованы манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.44, 0.48, 0.50, 0.52$. Все образцы были получены в состоянии с кристаллографическим упорядочением катионов Ba^{2+} как однофазные продукты [15]. Для $x = 0.44, 0.48$ было обнаружено полностью ферромагнитное основное состояние. Смешанное ферромагнитное и зарядово-упорядоченное антиферромагнитное *СЕ*-типа состояния наблюдались для $x = 0.50, 0.52$. Для $x = 0.52$ ниже 180 К зарядово-упорядоченное антиферромагнитное *СЕ*-типа состояние заменяется более стабильным орбитально-упорядоченным состоянием А-типа. В данной работе был исследован оптимально допированный твердый раствор $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ ($\text{Nd}^{3+}/\text{Ba}^{2+} = 7/3$).

Методика эксперимента

Методика получения Ва-упорядоченного состояния в образце $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ представлена в [9]. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3М в Cu-K_α излучении при комнатной температуре. Результаты рентгенофазового анализа были обработаны методом Ритвельда с использованием компьютерной программы FullProf [16]. Содержание кислорода

было определено методом термогравиметрического анализа [17]. Микроструктура всех полученных образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе NANOLAB-7 [18]. Количественное содержание и однородность распределения химических элементов были определены с помощью двух взаимодополняющих рентгеновских анализаторов MS-46 и System 860-500. Количественный стереологический анализ образца проводился с помощью программного комплекса обработки и анализа изображений Autoscan. С его помощью осуществляется визуальная полуавтоматическая и автоматическая обработка полутоновых изображений и анализ получаемой информации. Эта программа достаточно универсальна и позволяет проводить количественный стереологический анализ практически любых структур, частиц, включений и фаз.

Исследования удельной намагниченности были выполнены на коммерческом вибрационном магнитометре OI-3001 и SQUID-магнетометре в интервале температур 4.2–350 К и полей — 7.0–70 кОе. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в слабом поле (100 Ое) в режиме отогрева после охлаждения без поля (*ZFC*) и в поле (*FC*), в слабом поле 10 Ое сразу после измерения в относительно сильном поле 1 кОе, а также в зависимости от поля при температурах 20 и 300 К. Температура Кюри T_C определялась по температурной зависимости *FC*-кривой в поле 100 Ое как точка перегиба ($\min\{dM_{FC}/dT\}$). Спонтанный атомный магнитный момент (σ_S) был определен по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю.

Результаты и их обсуждение

Результат рентгеновского анализа показал (рис. 1, а), что исходный твердый раствор $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ удовлетворительно ($\chi^2 = 2.7$) описывается орторомбической ($SG = Imma, Z = 4$) элементарной ячейкой с параметрами $a = 5.4841(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7712(8) \text{ \AA}$, $c = 5.4933(9) \text{ \AA}$ и $V = 234.12(12) \text{ \AA}^3$. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [19]. Рентгенограмма образца, полученного отжигом исходного $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ вначале в вакууме $P[\text{O}_2] \approx 10^{-4} \text{ Pa}$, а затем на воздухе при умеренной температуре $T = 800^\circ\text{C}$, может быть удовлетворительно ($\chi^2 = 2.9(2.9)$) рассчитана только в двухфазном случае (рис. 1, б). Две перовскитные фазы задаются следующим образом:

Ва-упорядоченная стехиометрическая фаза $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ описывается тетрагональной ($SG = P4/mmm, Z = 2$) элементарной ячейкой с параметрами $a = b = 3.8828(6) \text{ \AA}$, $c = 7.7920(9) \text{ \AA}$ и $V = 114.47(4) \text{ \AA}^3$;

Ва-разупорядоченная сверхстехиометрическая фаза $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ описывается орторомбической ($SG = Imma, Z = 4$) элементарной ячейкой с параметрами $a = 5.4876(9) \text{ \AA}$, $b = 7.7384(9) \text{ \AA}$, $c = 5.4965(9) \text{ \AA}$ и $V = 233.42(13) \text{ \AA}^3$. В данном

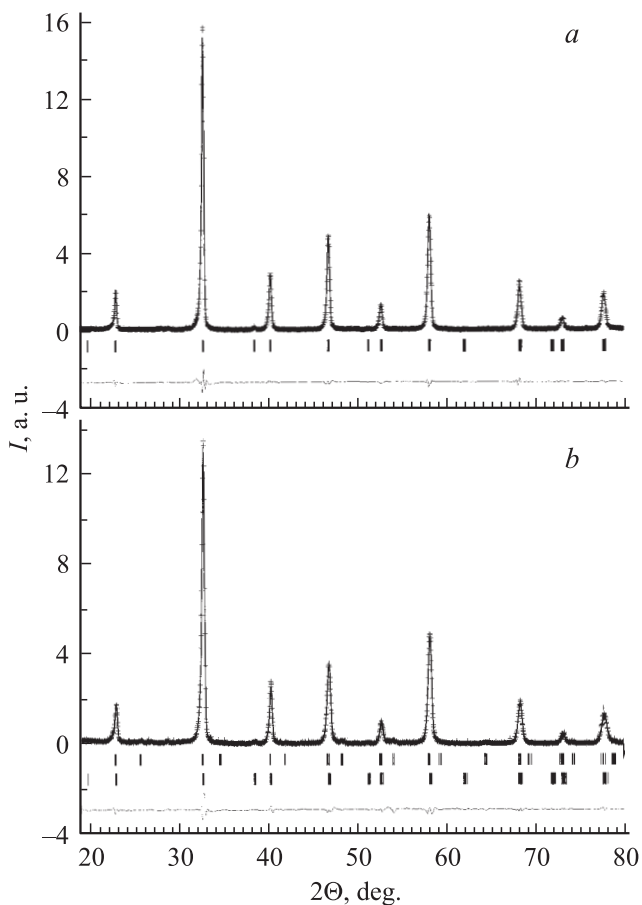
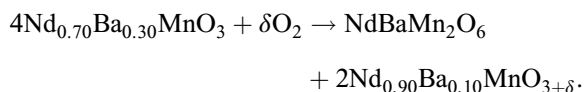


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма при комнатной температуре для Ва-разупорядоченного (*a*) и Ва-упорядоченного образцов (*b*) $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$. Представлены экспериментальные данные (+), подогнанная кривая (сплошная), теоретические позиции брэгговских рефлексов (|) и разностная кривая (нижняя сплошная).

случае δ составляет ~ 0.05 . Эти результаты также хорошо согласуются с литературными данными [9,20]. Однофазная модель в расчетах и игнорирование тетрагональной пространственной группы $P4/mmm$ приводит к значительному ухудшению результатов подгонки — параметры соответствия резко увеличиваются. По объему образца эти две кристаллоструктурные фазы соотносятся как $V(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6)/V(\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}) \approx 6/4$. Химический фазовый состав Ва-упорядоченного образца получен из результатов уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда, а также из анализа химической формулы исходного твердого раствора



Последовательный восстановительно-окислительный процесс значительно модернизирует форму материала. Результат исследования морфологии поверхности

Ва-упорядоченного образца представлен на рис. 2. Интервал варьирования размеров кристаллитов для Ва-упорядоченного образца составляет $0.216\text{--}0.676\ \mu\text{m}$, в то время как для исходного образца он составлял $1.107\text{--}4.606\ \mu\text{m}$. Результаты количественного стереологического анализа для Ва-упорядоченного образца (рис. 3) показывают, что максимальное количество кристаллитов 32.91% имеет разброс размеров от 0.5 до $0.6\ \mu\text{m}$. Кристаллитов с размерами < 0.1 и $> 0.7\ \mu\text{m}$ не было обнаружено. Среднее

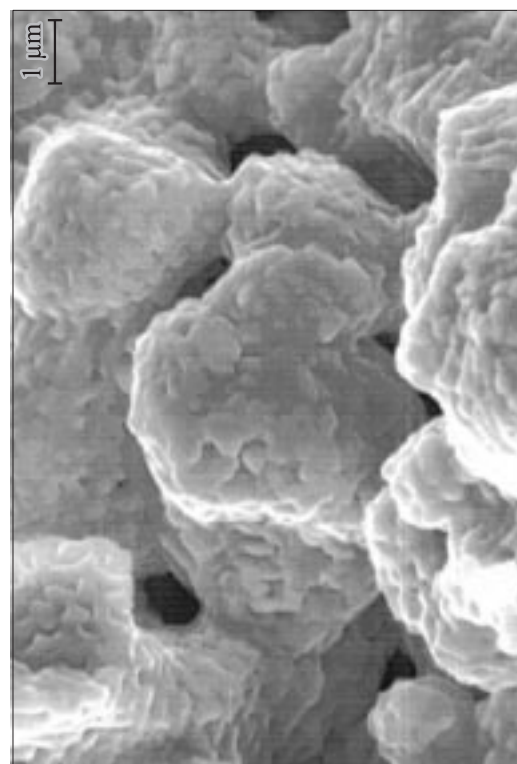


Рис. 2. Фотография результата исследования на сканирующем электронном микроскопе для Ва-упорядоченного образца.

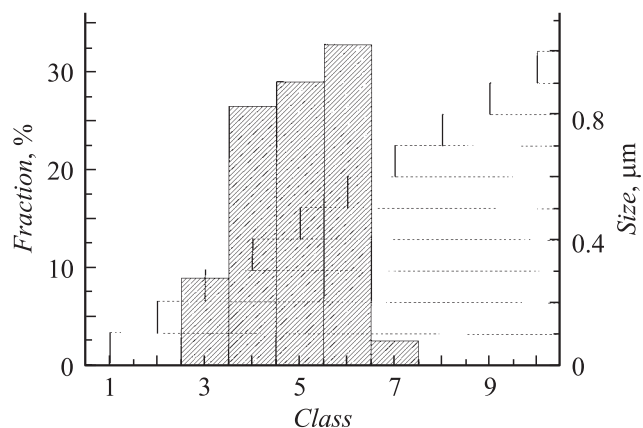


Рис. 3. Зависимость количества кристаллитов (в процентах) от классов (левая ось) и интервал варьирования классов для Ва-упорядоченного образца.

значение размера кристаллита для Ва-упорядоченного образца составляет $\langle D \rangle \approx 440$ nm.

Размер кристаллитов в определенной степени формирует свойства кристаллической структуры. С уменьшением размера гранул до „наноуровня“ уменьшается объем элементарной ячейки, что объясняется увеличением сил поверхностного натяжения по сравнению с силами упругости объемного материала [21]. Это заключение следует из сравнения сопоставимого объема элементарной ячейки фазы $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ в нашем случае ($V = 233.42 \text{ \AA}^3$) и литературных данных ($V = 236.44 \text{ \AA}^3$) [20]. В целом, учитывая все факторы, можно предполагать, что уменьшение объема элементарной ячейки происходит как в результате упорядочения катионов, так и в результате действия сил натяжения поверхностного слоя нанокристаллитов.

Следует особо отметить, что упорядочение катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} , а также изменение микроструктуры Ва-упорядоченной керамики ведет не только к уменьшению сопоставимого объема элементарной ячейки на $\sim 2\%$, но и возрастанию среднего угла связи $\langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle$ на $\sim 7\%$. Такие незначительные изменения кристаллической структуры приводят к серьезным изменениям магнитных свойств.

Исследования химического фазового состава с помощью рентгеновских анализаторов обнаружили неоднородное распределение катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в пределах кристаллитов нанометрового размера (рис. 2). Были обнаружены области с соотношением катионов $\text{Nd}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$, близким к 1/1 и 9/2. Таким образом, можно утверждать, что упорядочение катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} в твердом растворе $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ происходит через химическое фазовое расслоение на „наноуровне“.

Значительное уменьшение среднего размера кристаллита для Ва-упорядоченного нанокompозита $1/4(\text{NdBaMn}_2\text{O}_6 + 2\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta})$ после восстановительно-окислительных реакций от $\langle D \rangle \approx 2.169 \mu\text{m}$ до $\langle D \rangle \approx 440$ nm объясняется интенсивным обменом ионов, а также высокой диффузией анионов кислорода и упорядочением вакансий кислорода. При первоначальном восстановлении эти процессы формируют сложные поверхности, по которым и происходит разрушение материала [22]. Нанокристаллиты объединяются в определенную мозаичную структуру, из которой и состоит весь нанокompозит. Пористость Ва-упорядоченного образца, рассчитанная из количественного стереологического анализа, составляет 5.87%, что несколько выше, чем для исходного образца — 3.21%.

Исходный Ва-разупорядоченный твердый раствор $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ является ферромагнетиком с температурой Кюри ~ 151 K (рис. 4, *a*). Для Ва-упорядоченного образца на FC-зависимости удельной намагниченности наблюдается два магнитных перехода — при ~ 301 и ~ 121 K, которые соответствуют переходу из ферромагнитного состояния в парамагнитное для фаз $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ соответственно

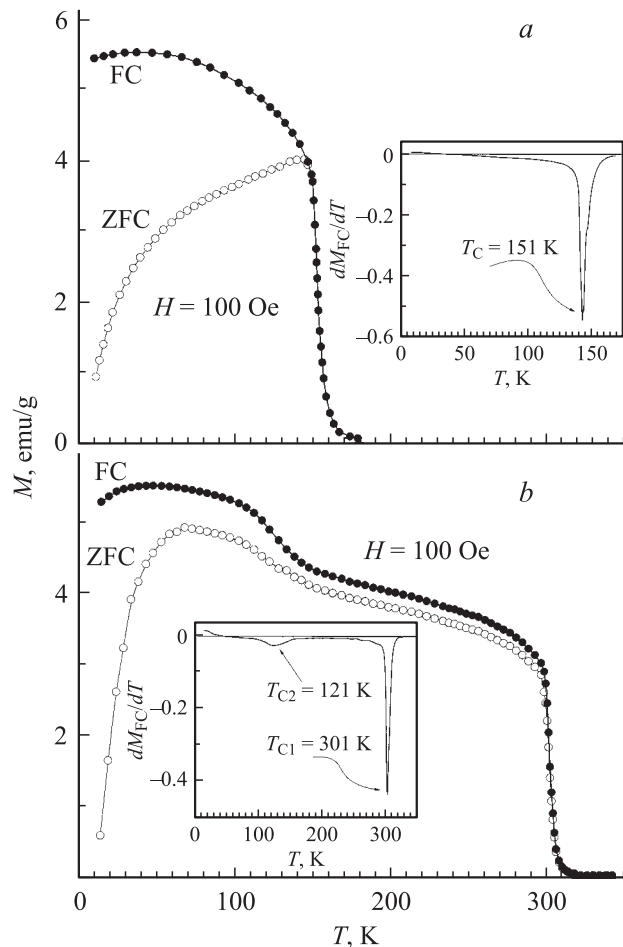


Рис. 4. Температурная зависимость ZFC (светлые символы) и FC (темные символы) удельной намагниченности в поле 100 Oe для Ва-разупорядоченного (*a*) и Ва-упорядоченного образцов (*b*) $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$. Вставка демонстрирует температурную зависимость производной FC удельной намагниченности.

(рис. 4, *b*). Аналогичное увеличение T_C (в два раза) для Ва-упорядоченного манганита $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ наблюдалось ранее в работе [23].

Этот эффект объясняется увеличением среднего валентного угла связи $\langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle$ от ~ 166 до $\sim 178^\circ$. А это, как известно, для манганитов влечет увеличение интенсивности косвенных сверхобменных взаимодействий $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Подобная высокая чувствительность температуры Кюри к изменению среднего валентного угла связи наблюдалась ранее другими исследователями [24]. Так, для оптимально допированных манганитов $\text{Ln}_{0.70}\text{A}_{0.30}\text{MnO}_3$ увеличение $\cos(1/2[\pi - \langle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} \rangle])$ всего на $\sim 2\%$ в результате действия химического и гидростатического давлений вызывает увеличение T_C почти в два раза.

Близость ZFC- и FC-кривых для полученного нанокompозита указывает на однородное магнитное состояние. Для Ва-разупорядоченной фазы $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ наблюдается несколько более завышенное значение

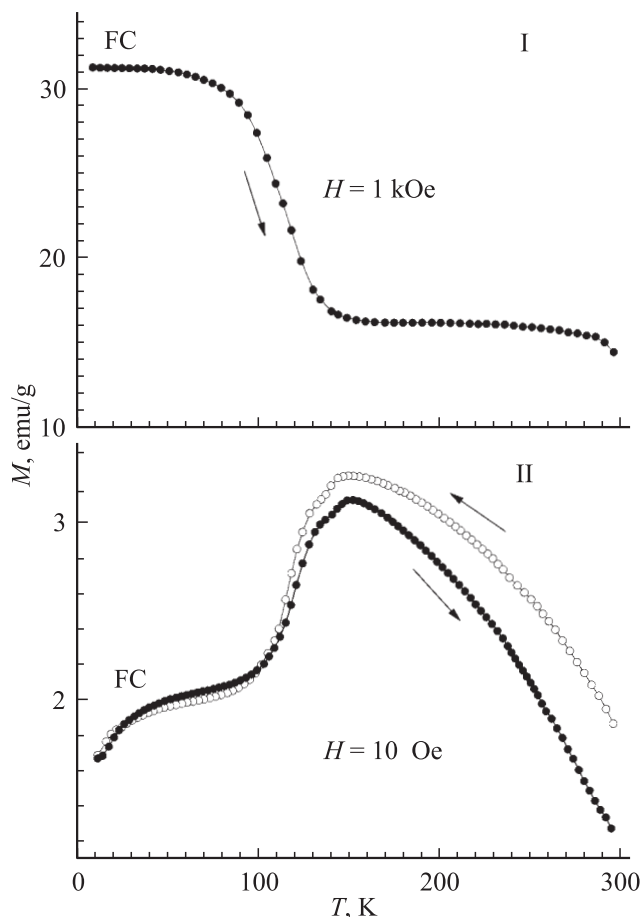


Рис. 5. Температурная зависимость FC удельной намагниченности в поле 1 кОе (I) и FC восприимчивости в поле 10 Ое (II), измеренной сразу поле измерений в поле 1 кОе для Ва-упорядоченного образца. Стрелкой указано направление измерения.

$T_C \approx 121$ К, чем известно из литературы $T_C \approx 97$ К [20], что объясняется как эффектом сжатия нанокристаллитов, так и наличием сверхстехиометрических катионов Mn^{4+} .

Особенно следует отметить, что две фазы Ва-упорядоченного нанокompозита $NdBaMn_2O_6$ и $Nd_{0.90}Ba_{0.10}MnO_{3+\delta}$ обменно связаны. Об этом свидетельствуют результаты измерения магнитной восприимчивости в слабом поле 10 Ое до и после измерения в относительно сильном поле 1 кОе. Первоначально в поле 10 Ое восприимчивость резко возрастает ниже 120 К. После измерения в сильном поле 1 кОе (рис. 5, I), восприимчивость, наоборот, уменьшается (рис. 5, II), причем такой характер изменений сохраняется как в прямом, так и в обратном направлении измерения. Этот факт говорит о том, что высокотемпературная ферромагнитная фаза ориентирующим образом действует на низкотемпературную, а внешнее магнитное поле уменьшает чувствительность низкотемпературной фазы по отношению к высокотемпературной.

Полевая зависимость FC атомного магнитного момента для Ва-разупорядоченного и Ва-упорядоченного образцов $Nd_{0.90}Ba_{0.10}MnO_{3\pm\delta}$ представлена на рис. 6. Измерения при 20 К (рис. 6, I) были выполнены для того, чтобы определить спонтанный магнитный момент исследуемых соединений в основном состоянии и избежать вклада от Nd-подрешетки. В манганитах, как правило, Nd-подрешетка ориентируется антипараллельно Mn-подрешетке ниже 20 К [25].

Для исходного Ва-разупорядоченного твердого раствора $Nd_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$ спонтанный момент на формульную единицу в основном состоянии равен $\sigma_S \approx 3.49 \mu_B/f.u.$, что составляет $\sim 94\%$ от момента в случае полностью параллельного упорядочения спинов катионов марганца [26]. Этот факт объясняется небольшим ($\sim 6\%$) количеством антиферромагнитной фазы [27], возникающей из-за большой величины дисперсии $\sum_i x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ катионных радиусов Nd^{3+} и Ba^{2+} . В нашем случае дисперсия катионных радиусов составляет 0.0243. Для Ва-упорядоченного образца спонтанный магнитный момент равен $\sigma_S \approx 3.33 \mu_B/f.u.$

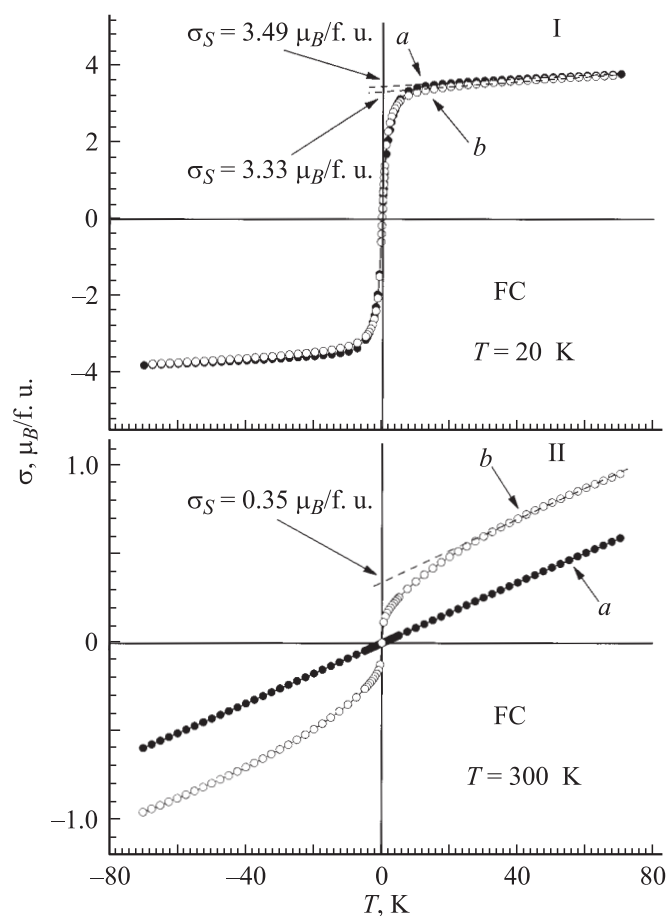


Рис. 6. Полевая зависимость FC атомного магнитного момента для Ва-разупорядоченного (темные символы) и Ва-упорядоченного образцов (светлые символы) $Nd_{0.70}Ba_{0.30}MnO_{3+\delta}$ при $T = 20$ (I) и 300 К (II).

Уменьшение размера кристаллита вызывает фрустрацию обменных взаимодействий в приповерхностном слое, что уменьшает спонтанный момент.

При комнатной температуре ($T = 300$ К) исходный Ва-разупорядоченный твердый раствор $\text{Nd}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_3$ является парамагнетиком (рис. 6, II). $T \approx 300$ К — это температурная область слева вблизи перехода в парамагнитное состояние Ва-упорядоченного образца. При этой температуре Ва-разупорядоченная фаза $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_{3+\delta}$ уже находится в парамагнитном состоянии. Спонтанный момент Ва-упорядоченного образца равен $\sigma_S \approx 0.35 \mu_B/\text{f.u.}$. Учитывая соотношение кристаллоструктурных фаз нанокompозита, можно утверждать, что $\sim 1/5$ часть Ва-упорядоченной фазы $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$ при 300 К находится в ферромагнитном состоянии при условии полностью параллельного упорядочения катионов марганца.

Заключение

Таким образом, методом двуступенчатого синтеза возможно реализовать Ва-упорядоченное состояние в твердых растворах манганитов с $\text{Nd}^{3+}/\text{Ba}^{2+} \neq 1$. Упорядочение катионов Nd^{3+} и Ba^{2+} происходит через химическое фазовое расслоение на „нанорурне“. Действие химического (упорядочение катионов) и гидростатического (поверхностное натяжение) давлений вызывает для Ва-упорядоченного образца увеличение T_C в два раза. Магнитные фазы нанокompозита обменно связаны.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф06Р-078) и стипендии президента Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] Beales T.P., Molgg M., Jutson J., Friend C.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. Vol. 161. P. 271.
- [2] Millange F., Caignaert V., Domenges B., Raveau B., Suard E. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 1974.
- [3] Troyanchuk I.O., Trukhanov S.V., Szymczak H., Baerner K. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. Vol. 12. P. L155.
- [4] Nakajima T., Kageyama H., Yoshizawa H., Ueda Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. Vol. 71. P. 2843.
- [5] Spooren J., Walton R.I., Millange F. // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 1542.
- [6] Trukhanov S.V., Lobanovski L.S., Bushinsky M.V., Fedotova V.V., Troyanchuk I.O., Trukhanov A.V., Ryzhov V.A., Szymczak H., Szymczak R., Baran M. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. 6495.
- [7] Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Szymczak H., Szymczak R., Baran M. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. Vol. 67. P. 675.
- [8] Akahoshi D., Uchida M., Tomioka Y., Arima T., Matsui Y., Tokura Y. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 177203.
- [9] Trykhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M., Szymczak H., Bärner K. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 184424.
- [10] Er-Rakho L., Michel C., Lacorre Ph., Raveau B. // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73. P. 531.
- [11] Труханов С.В. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. С. 597.
- [12] Nakajima T., Kageyama H., Yoshizawa H., Ohoyama K., Ueda Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 2003. Vol. 72. P. 3237.
- [13] Ravindran P., Vidya R., Vajeeston P., Kjekshus A., Fjellvåg H. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 176. P. 338.
- [14] Nakajima T., Yoshizawa H., Ueda Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. Vol. 73. P. 2283.
- [15] Chmaissem O., Dabrowski B., Kolesnik S., Mais J., Jorgensen J.D., Short S., Botez C.E., Stephens P.W. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 104426.
- [16] Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. Vol. 192. P. 55.
- [17] Труханов С.В. // Вестн. БРФФИ. 2005. Т. 31. С. 42.
- [18] Труханов С.В. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. С. 107.
- [19] Maignan A., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Hejtmanek J. // Solid State Commun. 1998. Vol. 107. P. 363.
- [20] Troyanchuk I.O., Khalyavin D.D., Trukhanov S.V., Szymczak H. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. Vol. 11. P. 8717.
- [21] Shankar K.S., Kar S., Subbanna G.N., Raychaudhuri A.K. // Solid. State Commun. 2004. Vol. 129. P. 479.
- [22] Труханов С.В., Бушинский М.В., Троянчук И.О., Шимчак Г. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 874.
- [23] Труханов С.В., Троянчук И.О., Шимчак Г. // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 716.
- [24] Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. P. 8265.
- [25] Fauth F., Suard E., Martin C., Millange F. // Physica B. 1998. Vol. 241. P. 427.
- [26] Trukhanov S.V. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 347.
- [27] Труханов С.В., Троянчук И.О., Халывин Д.Д., Фита И.М., Шимчак Г., Бернер К. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. С. 388.