

Кристаллическая структура и магнитный порядок манганитов

 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

© А.И. Курбаков, В.С. Захвалинский*, Р. Laiho**

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия* Белгородский государственный университет,
308015 Белгород, Россия** Wihuri Physical Laboratory, Department of Physics, University of Turku,
FIN-20014 Turku, Finland

E-mail: kurbakov@pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2006 г.)

На соединениях $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 0.09$) изучен эффект замещения Mn другим переходным металлом Fe, имеющим практически такой же ионный радиус, что позволило сделать явление влияния переходного металла на физические особенности манганитов более прозрачным. Кристаллическая структура трех образцов с $y = 0, 0.03, 0.09$ была исследована в температурном интервале $T = 1.5\text{--}300$ К методом порошковой нейтронной дифракции. Все исследованные образцы относятся к ромбической пространственной группе $Pnma$ (№ 62). Подтверждено, что ионы Fe занимают позиции Mn в элементарной ячейке. С ростом концентрации Fe уменьшается величина спонтанного магнитного момента в насыщении и понижается температура Кюри, но основное магнитное состояние остается ферромагнитным для $0 \leq y \leq 0.1$. Величины магнитных моментов в насыщении при $T = 1.5$ К равны $m_{\text{FM}} = 3.72(3), 3.40(3)$ и $3.27(3)$ μ_B/Mn для образцов с концентрацией Fe $y = 0, 0.03$ и 0.09 соответственно.

Работа финансировалась Вихуревской физической лабораторией университета города Турку, Финляндия, и поддержана INTAS (проект N 00-728).

PACS: 75.25.+z, 75.47.GK, 61.12.Ld, 64.70.Kb

1. Введение

Резкое изменение сопротивления $\rho(T)$, сопровождающееся переходом парамагнетик–ферромагнетик (ПМ–ФМ), явилось одной из главных причин возобновления интереса к перовскитным манганитам [1,2], в то время как ранние работы относились еще к 1950-м годам [3,4]. В последнее время эффект колоссального магнитосопротивления (CMR), различные типы магнитного упорядочения [2,5–7], переход металл–диэлектрик [1–5], зарядовое упорядочение [8–10] и фазовое расслоение [11] интенсивно исследуются в манганитах и родственных материалах. Центральную роль в свойствах перовскитных манганитов играют механизмы двойного обмена в комплексе $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$ и эффект Яна-Теллера, связанный с присутствием ионов Mn^{3+} [3,4,12].

Частичное замещение La^{3+} на двухвалентные ионы ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) в легированных дырками манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ вызывает отклонение от 180° угла Mn–O–Mn и модификацию длин связи Mn–O в структуре перовскита. Одновременно изменяется взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , что влияет на механизм ферромагнитного упорядочения, называемый механизмом двойного обмена (DE) [13]. Основной структурной единицей, определяющей свойства манганитов ABO_3 , является октаэдр MnO_6 . Замещение малого количества ионов B-позиций ионами других переходных металлов, таких как Fe^{3+} [14–28]

с радиусом, близким к радиусу Mn^{3+} [29], воздействует на зарядовое упорядочение и двойное обменное взаимодействие [15,19]. Хотя свойства соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LCMFO), такие как температурная и магнитополевая зависимости сопротивления, магнитотермоэда и намагниченность [14–25] в области легирования дырками $x < 0.5$, достаточно хорошо изучены, структурные свойства и особенно детали магнитной фазовой диаграммы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_y\text{O}_3$ соединений исследованы хуже.

Нам известны только две публикации, посвященные исследованиям структуры LCMFO при низких температурах методами порошковой дифракции нейтронов [26,27]. Результаты, полученные в этих двух работах, сильно отличаются. В работе [26] исследовался образец $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ в температурном диапазоне 15–150 К. Нейтронограммы в области малых углов $12\text{--}33^\circ$, где интенсивности магнитного рассеяния должны быть максимальны, абсолютно идентичны при всех температурах и хорошо подгоняются одной только кристаллической фазой, т.е. не наблюдается никакого дальнедействующего („long-range“) магнитного упорядочения. В [27] исследовалось три образца состава $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ в температурном диапазоне 15–150 К. Для всех трех составов при низких температурах регистрируется заметный вклад в нейтронограммы магнитной компоненты, причем магнитное

упорядочение является чисто ферромагнитным. С целью устранить противоречия между магнитными свойствами $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, наблюдавшимися в [26] и [27], были проведены исследования методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения в широком диапазоне температур.

2. Эксперимент

Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.3$ и $y = 0, 0.03, 0.09$) были синтезированы с применением стандартной твердотельной керамической технологии. Стехиометрические смеси La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 и Fe_2O_3 отжигались на воздухе при температуре 1320°C в течение 15 часов, затем 5 и снова 15 часов с промежуточным измельчением. Полученные порошки были спрессованы в таблетки под давлением 2000 kg/cm^2 . Таблетки отжигались при температуре 1375°C в течение 22 часов и измельчались снова.

Нейтронные дифракционные измерения проводились на российско-французском семисекционном, 70-счетчиковом порошковом нейтронном дифрактометре высокого разрешения G4.2 [30], размещенном на холодном нейтроноводе реактора „Орфей“ в Лаборатории Леона Бриллюэна, Сакле, Франция. Нейтронограммы измерялись в суперпозиционном режиме на монохроматических нейтронах с длиной волны $\lambda = 2.3428 \text{ \AA}$ в угловом диапазоне $3 \leq 2\theta \leq 174^\circ$. В процессе измерений образцы в виде порошка помещались в ванадиевый цилиндрический контейнер диаметром 8 mm. Образцы были охлаждены до гелиевой температуры 1.5 K. Нейтронограммы измерялись в процессе нагрева при $T = 1.5, 200, 250, 260$ и 300 K для соединения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$; при $T = 1.5, 150, 210, 230$ и 300 K для соединения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$; и при $T = 1.5, 100, 130, 135, 150$ и 300 K для соединения $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$. Такие режимы были выбраны, исходя из особенностей кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{dc}(T)$, предварительно измеренных на этих образцах [21]. Выбиралась самая низкая достижимая температура (1.5 K), где заведомо произошло полное магнитное упорядочение (рис. 1), и комнатная температура ($\approx 300 \text{ K}$), где все соединения являются парамагнетиками. А также образцы измерялись при температурах в окрестности (выше и ниже) температуры начала магнитного упорядочения.

3. Кристаллическая структура

На рис. 1 приведено несколько экспериментальных нейтронограмм, измеренных на образцах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ при температурах $T = 1.5 \text{ K}$ в области магнитного упорядочения и при температурах выше температуры Кюри T_C , где исследуемые соединения являются парамагнетиками ($T = 260, 230$ и 150 K для

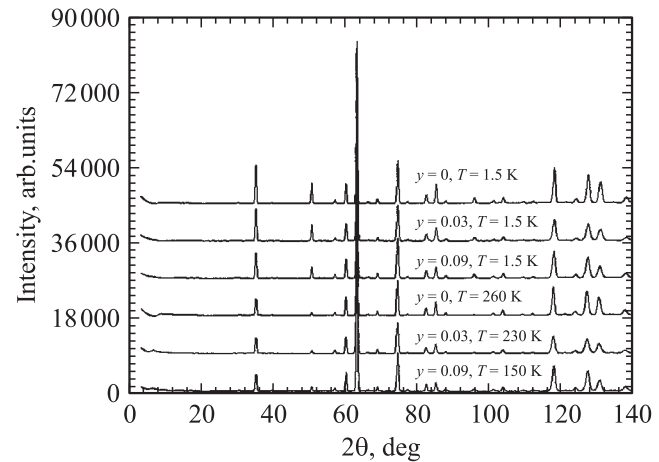


Рис. 1. Экспериментальные нейтронограммы, измеренные при $T = 1.5 \text{ K}$ в области магнитного упорядочения и температурах слегка выше T_C ($T = 260, 230$ и 150 K для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ с концентрацией Fe $y = 0, 0.03$ и 0.09 соответственно).

образцов с концентрацией Fe $y = 0, 0.03$ и 0.09 соответственно). Определение типа кристаллических структур и извлечение их параметров проводилось по методу Ритвельда при помощи программы FULLPROF [31]. Кристаллическая структура всех трех образцов во всем исследованном диапазоне температур $1.5\text{--}300 \text{ K}$ хорошо описывается довольно стандартной для манганитов ромбической пространственной группой $Pnma$ (№ 62). Однозначно установлено, что ионы Fe замещают ионы Mn в их позициях в элементарной ячейке. Этот факт непосредственно подтверждает предположение о замещении ионами железа марганца, высказанное во многих работах [15,17,32], и корректирует ранние работы, в которых утверждалось, что образцы LCMFO имели неискаженную кубическую элементарную ячейку с пространственной группой $Pm3m$ [21–23]. Причиной этой ошибки было использование оборудования порошковой рентгеновской дифрактометрии. Чувствительность примененной аппаратуры не позволила заметить малые искажения решетки порядка 0.15%.

В таблице представлены основные структурные параметры для температур $T = 1.5$ и 300 K (значения постоянных решетки, межячейные расстояния и углы в октаэдре MnO_6), полученные методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения. Значения постоянных решетки указывают на то, что при всех температурах элементарная ячейка характеризуется соотношением $b/\sqrt{2} < a < c$. И при $T = 1.5 \text{ K}$, и при $T = 300 \text{ K}$ величины постоянных решетки и соответственно объем элементарной ячейки (рис. 2) практически линейно растут с ростом концентрации Fe. Эти результаты хорошо согласуются с ростом всех трех постоянных решетки в $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [17] и $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [19], который был установлен в экспериментах по порошковой рентгеновской дифрак-

Структурные параметры (параметры решетки, расстояния и углы между ионами в октаэдре MnO_6), извлеченные из экспериментальных нейтронограмм для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$

	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$		$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_3$		$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$	
	$T = 1.5 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 1.5 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$T = 1.5 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$
Параметры решетки (Å)						
a	5.4550(1)	5.4655(1)	5.4664(2)	5.4674(2)	5.4596(1)	5.4685(1)
$b/\sqrt{2}$	5.4499(1)	5.4612(1)	5.4513(3)	5.4634(3)	5.4536(2)	5.4642(2)
c	5.4679(1)	5.4812(1)	5.4681(3)	5.4794(3)	5.4730(2)	5.4813(2)
$V_0, \text{Å}^3$	229.89(1)	231.37(1)	230.02(3)	231.47(3)	230.45(2)	231.63(2)
Межатомные расстояния, Å						
Mn–O1 × 2	1.9544(9)	1.9632(6)	1.954(1)	1.9706(9)	1.960(1)	1.965(1)
Mn–O21	1.951(3)	1.959(2)	1.948(5)	1.948(5)	1.958(4)	1.961(4)
Mn–O22	1.968(3)	1.966(2)	1.973(5)	1.973(4)	1.967(4)	1.962(4)
Межатомные углы, °						
Mn–O1–Mn	160.7(1)	159.2(1)	161.0(1)	156.6(1)	159.8(1)	156.9(1)
Mn–O2–Mn	160.5(1)	160.9(1)	160.1(2)	160.0(2)	159.7(2)	161.4(2)

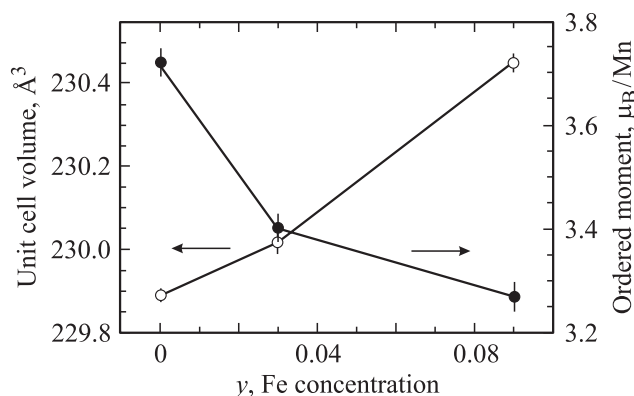


Рис. 2. Зависимости объема элементарной ячейки и магнитного момента Mn в насыщении от концентрации Fe в образцах $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

ции. Линейный рост параметров и объема элементарной ячейки с ростом концентрации Fe не является тривиальным, так как величина ионного радиуса Fe^{3+} практически равна величине ионного радиуса Mn^{3+} . Валентность атомов Fe (3+) в этих соединениях была ранее установлена в экспериментах по исследованию эффекта Мессбауэра [18,28]. Но в то же время в работе [27] методом нейтронной порошковой дифракции для образцов состава $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.34}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ был получен совершенно противоположный результат, когда с ростом концентрации Fe величины постоянных решетки уменьшались.

Значения расстояний между ионами в октаэдре MnO_6 (Mn–O1, Mn–O2 и Mn–O22) мало отличаются друг от друга и равны в среднем 1.962 Å. При этом значения апикулярной связи Mn–O1 лежат между экваториальными. Величины углов связей Mn–O–Mn оказались существенно отличающимися от 180° и примерно равными для всех трех составов, несмотря на большую разницу в величинах температур магнитного упорядочения.

Значения углов Mn–O1–Mn и Mn–O2–Mn различаются между собой при комнатной температуре и равны ≈ 157 и 161° соответственно. Значения углов Mn–O1–Mn и Mn–O2–Mn становятся практически равными ($\approx 160^\circ$) при $T = 1.5 \text{ K}$.

4. Магнитная структура

На дифракционных спектрах (рис. 1) наглядно виден магнитный вклад в нейтронограммы при $T = 1.5 \text{ K}$; изменения первого сильного рефлекса ($2\theta \approx 35.1^\circ$) указывают на его уменьшение с увеличением концентрации Fe.

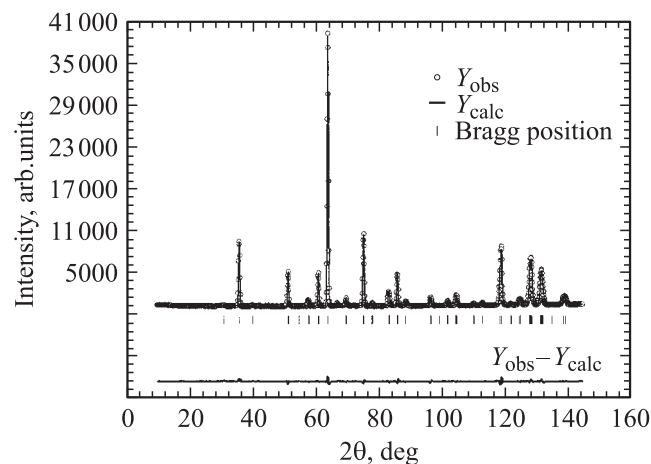


Рис. 3. Пример уточнения нейтронограммы для образца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$, измеренной при $T = 1.5 \text{ K}$. Светлые кружки соответствуют экспериментальному спектру, сплошная линия — расчетному, полученному в результате обработки нейтронограммы по методу Ритвелда. Разностная кривая (эксперимент — расчет) показана сплошной линией в нижней части рисунка. Положения брэгговских рефлексов для кристаллической и ферромагнитной структур представлены вертикальными метками.

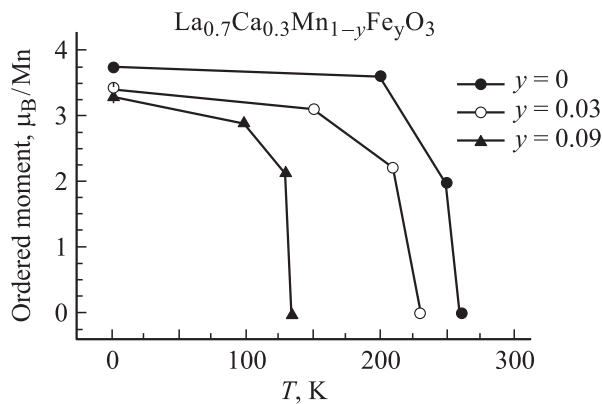


Рис. 4. Температурные зависимости величин магнитных моментов Mn для трех образцов $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.03, 0.09$), полученные из экспериментальных нейтронограмм.

Анализ магнитного вклада в нейтронограммы при низких температурах был проведен по методу Ритвельда также с использованием программы FULLPROF. Рассматривалась только однофазная гомогенная модель для Mn-подрешетки на основе кристаллической ромбической $Pnma$ -решетки.

Этот анализ однозначно указывает на то, что основное магнитное состояние всех исследуемых составов гомогенно и является чисто ферромагнитным. Для примера качества подгонки на рис. 3 приведен результат анализа экспериментальной нейтронограммы, измеренной на образце $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_3$ при $T = 1.5$ К.

Величины магнитных моментов m_{FM} при $T = 1.5$ К в насыщении составляют 3.72(3), 3.40(3) и 3.27(3) μ_B/Mn для $y = 0, 0.03$ и 0.09 соответственно (рис. 2). Из-за небольшого различия в величинах постоянных решетки разрешение дифрактометра не позволяет однозначно определить направление ФМ моментов. На рис. 4 представлены температурные зависимости величин ФМ моментов всех трех исследуемых составов.

5. Обсуждение

В работах [26] и [27] были исследованы магнитные свойства соединений $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в диапазоне температур и составов, сопоставимых с использованными в настоящей работе. В соответствии с экспериментами по мессбауровской спектроскопии [27], Fe замещает Mn как Fe^{3+} ($S = 5/2$) и антиферромагнитно взаимодействует с Mn в решетке перовскита. Исследования магнитной восприимчивости в слабых постоянных полях ($B = 2-80$ Ое) на керамических образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ показали, что величина T_C понижается с 259 до 107 К, когда концентрация Fe возрастает в пределах $0 \leq y \leq 0.09$. Переход LCMFO от слабо фрустрированной ФМ фазы с концентрацией Mn $y \cong 0-0.05$ к сильно фрустрированной фазе (для $y \cong 0.07-0.1$) подтверждается наблюдением маг-

нитной невоспроизводимости и долговременной релаксации (до $t = 10^5$ s) остаточной намагниченности [21,22]. Сильно фрустрированное состояние представляет собой смесь ферромагнитной фазы и фазы типа спинового стекла. С введением Fe в образец намагниченность и T_C понижались, в то время как сопротивление возрастало. В работах [1,15,25] было показано, что максимум сопротивления, соответствующий переходу металл-диэлектрик, сдвигался в область низких температур с ростом концентрации Fe. Легирование железом влияет на соотношение $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и на число подходящих для прыжков позиций. Прыжки электронов возможны между Mn^{3+} и Mn^{4+} , но запрещены между Mn^{3+} - и Fe^{3+} -позициями. Таким образом, уже малое количество Fe ($y = 0.01-0.1$) оказывает сильное влияние на транспортные и магнитные свойства LCMFO [21,22,25]. Атомы железа, образуя пары $\text{Fe}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, вносят АФМ суперобменное взаимодействие и подавляют DE-механизм. Этот факт хорошо иллюстрирует рис. 4, на котором изображена температурная зависимость магнитных моментов образцов с различным содержанием Fe.

6. Заключение

Наши нейтронографические исследования, как и более ранние для соединений с $y = 0$ [33,34], показали, что манганиты $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ниже точки магнитного фазового перехода T_C находятся в гомогенном ФМ состоянии. Так же было установлено, что одновременно с ростом концентрации Fe уменьшаются величина спонтанного магнитного момента в насыщении и температура Кюри. Показано, что легирование Fe в интервале $0 \leq y \leq 0.1$ не меняет природу магнитного упорядочения в LCMFO. Таким образом, наши результаты, касающиеся магнитного порядка, полностью подтверждают ранее опубликованные в [27] для несколько других концентраций Fe: $y = 0.1$ и 0.2 .

Список литературы

- [1] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono. Appl. Phys. Lett. **63**, 1990 (1993).
- [3] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [4] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [5] A.P. Ramirez. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [6] R. Laiho, E. Lähderanta, J. Salminen, K.G. Lisunov, V.S. Zakhvalinskii. Phys. Rev. B **63**, 094405 (2001).
- [7] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P. Petrenko, J. Salminen, V.N. Starnov, V.S. Zakhvalinskii. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 5751 (2000).
- [8] C.H. Chen, S.-W. Cheong. Phys. Rev. Lett. **76**, 4042 (1996).
- [9] M. Roy, J.F. Mitchell, A.P. Ramirez, P. Schiffer. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 4843 (1999).
- [10] Y. Moritomo. Phys. Rev. B **60**, 10374 (1999).

- [11] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcollevschi. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
- [12] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [13] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).
- [14] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, J. Gutiérrez, J.M. Barandiarán. *J. Appl. Phys.* **81**, 5767 (1997).
- [15] K.H. Ahn, X.W. Wu, K. Liu, C.L. Chien. *Phys. Rev. B* **54**, 15299 (1996).
- [16] J.W. Cai, C. Wang, B.G. Shen, J.G. Zhao, W.S. Zhan. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1727 (1997).
- [17] J.R. Sun, G.H. Rao, B.J. Shen, H.K. Wong. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2998 (1998).
- [18] S.B. Ogale, R. Sheekala, R. Bathe, S.K. Date, S.I. Patil, B. Hannooyer, F. Petit, G. Marest. *Phys. Rev. B* **57**, 7841 (1998).
- [19] X. Chen, Z. Wang, R. Li, B. Shen, W. Zhan, J. Sun, J. Chen, Ch. Yan. *J. Appl. Phys.* **87**, 5594 (2000).
- [20] H. Song, W. Kim, S.J. Kwon, J. Kang. *Appl. Phys.* **89**, 3398 (2001).
- [21] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Magn. Magn. Matter* **250**, 267 (2002).
- [22] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, J. Salminen, M.A. Shakhov, V.N. Stamov, P.A. Petrenko, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1573 (2003).
- [23] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8043 (2002).
- [24] R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lähderanta, V.N. Stamov, V.S. Zakhvalinskii, A.I. Kurbakov, A.E. Sokolov. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 881 (2004).
- [25] R. Laiho, E. Lähderanta, J. Salminen, K.G. Lisunov, V.S. Zakhvalinskii, M.O. Safontchik, M.A. Shakhov, M.L. Shubnikov. *J. Appl. Phys.* **91**, 7400 (2002).
- [26] S.M. Yusuf, M. Sahana, M.S. Hegde, K. Dörr, K.H. Müller. *Phys. Rev. B* **62**, 1118 (2000).
- [27] A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, N. Moutis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, C. Christides, R. Sonntag. *Phys. Rev. B* **59**, 1263 (1999).
- [28] M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, A. Simopoulos, D. Niarchos. *J. Appl. Phys.* **81**, 5770 (1997).
- [29] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [30] A.I. Kurbakov, V.A. Trounov, T.K. Baranova, A.P. Bulkin, R.P. Dmitriev, Ya.A. Kasman, J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel. *Materials Science Forum* **321–324**, 308 (2000).
- [31] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [32] G.H. Jonker. *Physica (Amsterdam)* **20**, 1118 (1954).
- [33] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4488 (1995).
- [34] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, G.L. Peng, K. Ghosh, R.L. Greene. *Phys. Rev. B* **58**, 268 (1998).