

## Магнито-структурное фазовое расслоение и гигантский изотопический эффект в $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

А. М. Балагуров<sup>1)</sup>, И. А. Бобриков, В. Ю. Помякушин<sup>+</sup>, Д. В. Шептяков<sup>+</sup>, Н. А. Бабушкина\*, О. Ю. Горбенко<sup>△</sup>,  
М. С. Картавецва<sup>△</sup>, А. Р. Кауль<sup>△</sup>

Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

<sup>+</sup>Лаборатория рассеяния нейтронов, Институт П. Шерера, 5232 Виллиген, Швейцария

\*Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>△</sup>Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 сентября 2005 г.

Представлены результаты нейтронных дифракционных исследований манганитов  $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  ( $R=Sm, Nd_{0.772}Tb_{0.228}$  и  $Nd_{0.544}Tb_{0.456}$ ), проведенных для выявления микроскопических причин гигантского кислородного изотопического эффекта, недавно открытого в  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ . Показано, что во всех изученных составах при низкой температуре сосуществуют две кристаллические фазы с разным типом ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров и с разным типом магнитного упорядочения. Дифракционные данные позволили предложить сценарий наблюдающихся фазовых переходов и установить, что перколяционный переход из металлического состояния в диэлектрическое в составах с Sm при замене  $^{16}O$  на  $^{18}O$  связан с резким (с 65% до 13%) уменьшением объема ферромагнитной металлической фазы.

PACS: 61.12.Ld, 75.30.-m

**1. Введение.** “Гигантский” кислородный изотопический эффект в сложных оксидах марганца (манганитах) – смена металлического состояния на диэлектрическое при замещении  $^{16}O$  на  $^{18}O$  – продолжает оставаться одним из наиболее интригующих явлений в физике этих соединений. Эффект был обнаружен сначала в  $(La_{0.5}Nd_{0.5})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  и  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , то есть в составах с уровнем легирования  $x \approx 0.3$ , а недавно и в  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$  при  $x \approx 0.5$  (см. [1] и ссылки там). Нейтронные дифракционные исследования составов с  $x \approx 0.3$  ясно показали [2], что при понижении температуры в них возникает некогерентная смесь взаимопроникающих кластеров с характерными размерами  $\sim 1000 \text{ \AA}$  ферромагнитной-металлической (FM-M) и антиферромагнитной (СЕ-типа)-диэлектрической (AFM<sub>СЕ-I</sub>) фаз, что и создает условия для перколяционного по своей природе перехода металл-изолятор. Такой тип неоднородного состояния является новым для физики твердого тела, и необходимо искать механизмы, устанавливающие равновесие различных фаз, отличные от теории ферронов [3], в которой микроскопические ( $\sim 15-20 \text{ \AA}$ ) размеры неоднородностей регулируются кулоновской энергией или от мо-

дели упругих взаимодействий ян-теллеровских центров [4], приводящей к когерентно упорядоченным неоднородным структурам.

После открытия в составах  $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$  (далее SSM) с  $x = 0.45$  и  $0.50$  гигантского изотопического эффекта [1] были проведены исследования их фазовой диаграммы [5] и предварительные нейтронные дифракционные эксперименты [6, 7], которые показали, что при  $x = 0.50$  в образце, обогащенном изотопом  $^{16}O$ , ниже 80 К сосуществуют FM и AFM типа А (AFM<sub>A</sub>) фазы. Кроме того, в этих работах было установлено, что замена Sm на смесь  $(Nd_{1-y}Tb_y)$  с таким же средним ионным радиусом,  $\langle r_A \rangle = (1-y)r_{Nd} + yr_{Tb} = r_{Sm}$ , где  $r_{Sm}$ ,  $r_{Nd}$  и  $r_{Tb}$  – ионные радиусы самария, неодима и тербия, соответственно, не меняет типа магнитного состояния. Это позволяет использовать для нейтронного структурного анализа образцы  $(Nd_{1-y}Tb_y)_{1-x}Sr_xMnO_3$  вместо SSM, на которых не удастся достигнуть необходимой точности из-за слишком большого поглощения нейтронов самарием.

В настоящей работе представлены результаты нейтронных экспериментов по определению атомной и магнитной структур манганитов  $(Nd_{1-y}Tb_y)_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ , (далее NTSM) с  $y = 0.228$  (образец S1,  $\langle r_A \rangle = 1.229 \text{ \AA}$ ) и  $0.456$  (образец S2,

<sup>1)</sup>e-mail: bala@nf.jinr.ru

$\langle r_A \rangle = 1.221 \text{ \AA}$ ). Первый из них является аналогом состава  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , а второй – аналогом состава  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  с таким же  $\langle r_A \rangle$  и близкими макроскопическими свойствами. Показано, что в обоих составах при низкой температуре сосуществуют две одинаковые по симметрии кристаллические фазы с разными макроскопическими свойствами и с разным типом магнитного упорядочения. На основе полученных результатов заново проанализированы дифракционные данные для SSM, что позволило сформулировать структурные причины гигантского изотопического эффекта в этих соединениях.

**2. Образцы и эксперимент.** Образцы S1 и S2 массой около 4 г для нейтронных дифракционных экспериментов были приготовлены по технологии “бумажного синтеза” [1]. Соотношение Nd и Tb в NTSM подбиралось на основании данных об ионных радиусах из таблиц Шеннона [8] для 9-кратной координации А-катиона, принятой для манганитов. Процедура приготовления составов SSM с изотопами  $^{152}\text{Sm}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  изложена в [1, 5], их масса составляла всего около 100 мг. Сведения, полученные при аттестации образцов, в частности, температурные зависимости удельного сопротивления, намагниченности и магнитной восприимчивости, содержатся в работах [5, 9].

Кристаллическая и магнитная структуры образцов определялись на порошковых нейтронных дифрактометрах: HRFD (импульсный реактор ИБР-2, Дубна, Россия), HRPT и DMC (оба на источнике SINO, PSI, Швейцария). Первые два являются дифрактометрами высокого разрешения с  $\Delta d/d \approx 0.001$ , что позволило уверенно разделять дифракционные спектры от сосуществующих фаз и анализировать эффекты, связанные с уширением пиков. На DMC определялись характеристики магнитной структуры образцов. Спектры измерялись в широком диапазоне температур (10–300 К) в основном в режиме нагрева. Кроме того, дифракционные спектры от образца S1 были измерены на источнике синхротронного излучения SLS (PSI, Швейцария) при нескольких температурах выше и ниже температур фазового расслоения.

**3. Структурное расслоение в NTSM.** При комнатной температуре атомная структура NTSM и SSM хорошо описывается в ромбической пространственной группе  $Pnma$  со стандартным для этой группы соотношением между параметрами элементарной ячейки:  $a \approx c \approx \sqrt{2}a_c \approx 5.4 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 2a_c \approx 7.8 \text{ \AA}$ , где  $a_c \approx 3.9 \text{ \AA}$  – параметр ячейки кубического перовскита (фаза P1 далее). При низких температурах в дифракционных спектрах появляются пики от

еще одной ромбической фазы (фаза P2) (рис.1), одной из особенностей которой является заметно мень-

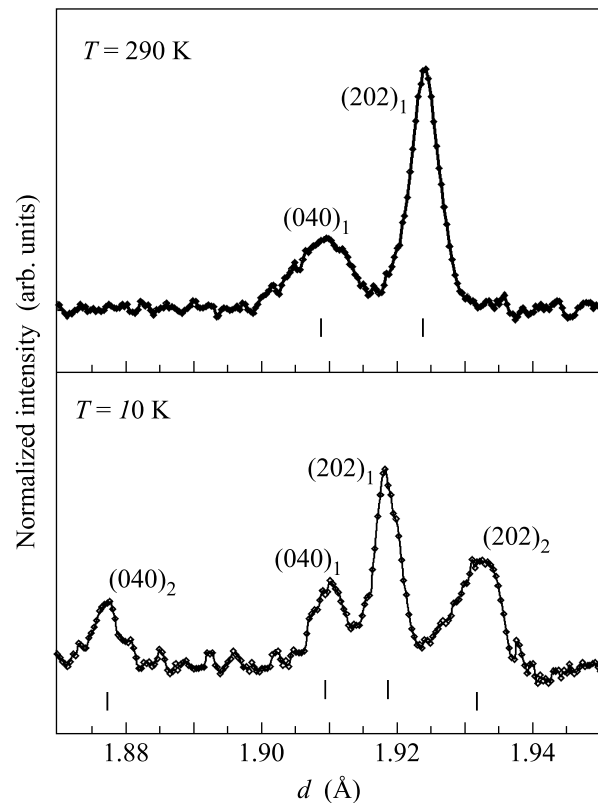


Рис.1. Участок дифракционного спектра образца S1 при комнатной температуре (вверху) и при  $T = 10 \text{ K}$  (внизу). Отмечены индексы Миллера и рассчитанные положения пиков для P1 (только она существует при комнатной температуре) и P2 фаз

ший, чем у исходной фазы, параметр  $b$  элементарной ячейки. Процесс появления (при охлаждении) или исчезновения (при нагреве) фазы P2 занимает значительный интервал температур. Для образца S1 он составляет почти 100 К – при нагревании выше 150 К четкие дифракционные пики фазы P2 исчезают, переходя в широкое с плоской вершиной распределение интенсивности, существующее вплоть до  $\approx 250 \text{ K}$ . Структурные характеристики фазы P1 достаточно надежно определяются во всем диапазоне температур, для фазы P2 это удастся сделать только при  $T \leq 170 \text{ K}$ . На рис.2 показаны температурные зависимости параметров элементарных ячеек, межатомных расстояний Mn – O и валентных углов Mn – O – Mn для обеих фаз в образце S1, полученные при обработке спектров с HRFD. В фазе P1 расстояния Mn – O в октаэдре  $\text{MnO}_6$  несильно отличаются друг от друга, даже в районе фазового перехода параметр  $\sigma_{JT}$ , характеризующий отклонение октаэдра от регулярной

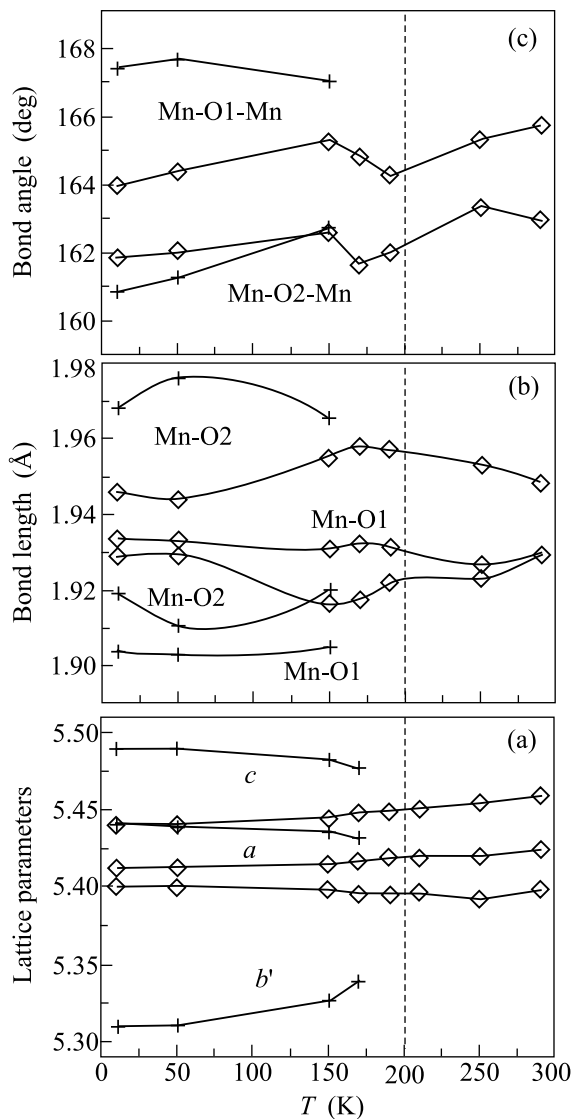


Рис.2. Температурные зависимости параметров ( $b' = b/\sqrt{2}$ ) элементарных ячеек (а), межатомных расстояний Mn–O (b) и валентных углов Mn–O–Mn (c) для фаз  $P1$  ( $\diamond$ ) и  $P2$  ( $+$ ) в образце S1. Вертикальной штриховой линией обозначена температура возникновения дальнего FM и AFM<sub>A</sub> порядка. Признаки структурного расслоения появляются при 250 К, но уверенное определение структурных параметров фазы  $P2$  возможно только ниже 170 К. Показанные экспериментальные величины получены на HRFD, данные с HRPT хорошо с ними согласуются. Ошибки экспериментальных точек составляют: для параметров решетки – меньше размера символов, для длин связей – около 0.002 Å, для валентных углов – около 0.1°. Линии проведены для облегчения восприятия

формы (см., например, [10]), при комнатной температуре не превышает 0.01 Å (для сравнения, в LaMnO<sub>3</sub>  $\sigma_{JT} \approx 0.1$  Å), а при низкой температуре он уменьшается до 0.007 Å. Наоборот, в фазе  $P2$  октаэдры силь-

но искажены ( $\sigma_{JT} \approx 0.03$  Å), причем самой короткой является связь Mn–O1, направленная вдоль оси  $b$ .

Объем, занимаемый второй фазой, слабо изменяется с температурой от 10 до 150 К и составляет около 40% объема образца. Дифракционные пики фазы  $P2$  заметно уширены ( $\approx 1.7$  раза шире, чем пики  $P1$ ) в диапазоне от 10 до 150 К и резко расплываются выше 150 К. Уширение пиков может быть обусловлено увеличенной дисперсией параметров ячейки фазы  $P2$ , связанной с возникновением напряжений на межфазных границах ( $\Delta a/a \approx 0.0035$ ) или конечностью размеров когерентно рассеивающих доменов ( $L \approx 700$  Å при  $T \leq 150$  К и  $L \approx 100$  Å при  $190 \text{ К} \leq T \leq 250$  К). Возможно и сочетание этих двух причин, а также сильные флуктуации величин параметров элементарной ячейки фазы  $P2$  по объему образца.

Поведение образца с  $y = 0.456$  в основном такое же. Существенными отличиями является то, что вторая фаза в нем возникает при более низкой температуре, ниже 150 К, и занимает не более 25% объема образца.

**4. Магнитная структура NTSM.** Данные по магнитной восприимчивости [5, 9] указывают на переход в FM состояние при температурах  $T_C \approx 200$  К и  $T_C \approx 100$  К для образцов с S1 и S2, соответственно. Из измеренных нами нейтронных дифракционных спектров следует, что ниже этих температур появляется FM упорядочение магнитных моментов Mn в фазе  $P1$  и, кроме того, возникает AFM<sub>A</sub> структура в фазе  $P2$ . Таким образом, ниже указанных температур структурное расслоение дополняется магнитным, причем FM и AFM<sub>A</sub> структуры возникают одновременно. Ниже 50 К наблюдается характерное уменьшение FM интенсивностей, свидетельствующее об упорядочении магнитных моментов (Nd/Tb) в том же направлении, что и моментов Mn. Температурные зависимости указанных магнитных вкладов для образца S1 показаны на рис.3. Видно, что FM и AFM<sub>A</sub> структуры возникают синхронно, а их температурное поведение подобно, то есть объемы, занимаемые соответствующими фазами в образце, остаются примерно постоянными во всем диапазоне, начиная с  $T_C$  и до гелиевой температуры. При  $T = 10$  К величины магнитных моментов в обеих фазах близки к предельному значению 3.5  $\mu_B$  для структуры с соотношением  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1/1$ , откуда следует, что практически во всем объеме образца возник дальний магнитный порядок. В обеих фазах магнитные моменты направлены параллельно оси  $c$  элементарной ячейки.

**5. Фазовое расслоение в Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>.** Предварительные нейтронные данные по FM и AFM

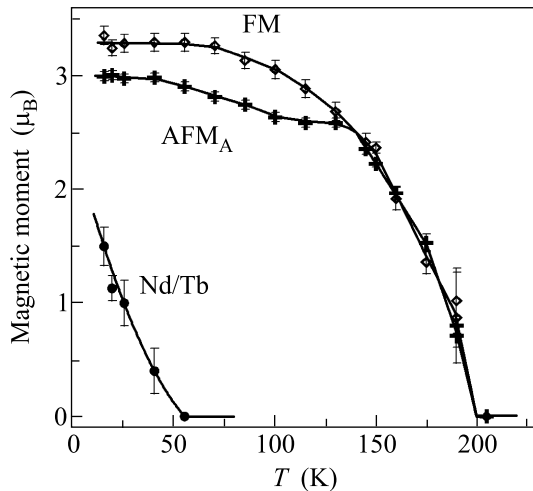


Рис.3. Температурные зависимости магнитных моментов Mn в FM фазе (+), AFM<sub>A</sub> фазе (◊) и магнитного момента (Nd/Tb) в FM фазе (●), для образца S1 с  $y = 0.228$ . Величины моментов отнормированы на содержание фазы в объеме образца. Большая часть экспериментальных точек получена на дифрактометре DMC. Точки при 19, 150 и 190 К дополнительно измерены на HRPT

фазам в  $^{152}\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  с изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  [5], были получены на дифрактометре со средним разрешением и от малого количества образца, что не позволило обнаружить в образце две различные кристаллические фазы. Обработка дифракционных спектров от SSM в двухфазном варианте (по аналогии с NTSM,  $y = 0.456$ , являющимся аналогом SSM) показала, что в обоих образцах SSM с изотопами  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  сосуществуют две кристаллические фазы с примерно такими же характеристиками, что и в NTSM/S2, но с разным относительным содержанием. В составе с  $^{16}\text{O}$ , имеющем металлическую проводимость, фаза P1 с почти регулярными октаэдрами кислорода занимает около 65% объема образца, и величина упорядоченного момента в ней составляет предельную величину ( $M_{\text{FM}} = 3.5 \pm 0.2 \mu_B$ ). Оставшаяся часть объема занята AFM<sub>A</sub> фазой с  $M_{\text{AFM}} = 3.1 \pm 0.3 \mu_B$ . В составе с  $^{18}\text{O}$ , являющемся диэлектриком, объем фазы P1 только 13%, а дальний FM порядок в ней отсутствует. Так же как в NTSM/S2, в фазе P2 в SSM ниже  $T_c \approx 100$  К возникает AFM<sub>A</sub> структура с величиной упорядоченного момента при низкой температуре  $M_{\text{AFM}} = 2.00 \pm 0.07 \mu_B$ .

**6. Обсуждение результатов.** Структурное и магнитное фазовое расслоение уже наблюдалось в манганитах с составами  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где R – редкоземельный элемент, A = Ca, Sr и т.д., при  $x \approx 0.5$  (см., например, [11–13]). Установлено, что, как пра-

вило, наряду с FM фазой с почти регулярными октаэдрами  $\text{MnO}_6$  возникала фаза AFM<sub>СЕ</sub>, диэлектрическая с зарядовым упорядочением (CO) ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  и с диагональным упорядочением орбиталей  $3x^2 - r^2$  и  $3z^2 - r^2$  ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в плоскости (a, c). Наблюдаемая нами в NTSM и SSM AFM<sub>A</sub> структура в манганитах встречается в нелегированных составах типа  $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ , в которых  $3x^2 - r^2$  и  $3z^2 - r^2$  орбитали упорядочиваются в плоскости (a, c) в шахматном порядке. Однако, как показано в [14], AFM<sub>A</sub> структура может возникнуть и в составах  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  при  $x \approx 0.5$ , например, для R=Pr и A=Sr, если зарядовое упорядочение сочетается с заполнением  $e_g$ -электроном  $\text{Mn}^{3+}$  ( $x^2 - y^2$ ) орбиталей. В обоих случаях в AFM<sub>A</sub> структуре происходит сжатие октаэдра  $\text{MnO}_6$  вдоль оси b. Именно такая ситуация наблюдается в фазе P2 наших образцов при низкой температуре.

Как отмечалось в [1], специфическое поведение обратной магнитной восприимчивости,  $1/\chi'(T)$ , составов NTSM и SSM при температурах ниже 250 К позволяет предполагать возникновение в них неоднородного магнитного состояния еще в парамагнитной фазе. Предполагается, что эта неоднородность связана с сильными AFM корреляциями, сопровождающимися возникновением CO ( $T_{\text{CO}} \approx 240$  К). Однако следует отметить, что, несмотря на теоретические предпосылки образования CO [15], ясных микроскопических свидетельств его существования в составах с  $x \approx 0.5$  при наличии структуры AFM<sub>A</sub> типа пока найти не удалось (см., например, [16]). В измеренных нами на образце S1 спектрах дифракции синхротронного излучения также нет каких-либо дополнительных пиков, которые можно было бы связать с возникновением CO состояния. Таким образом, вопрос о существовании CO в фазе P2 составов NTSM и SSM и конкретном типе орбитального упорядочения требует дальнейшего исследования. Следует отметить, что большие флуктуации ( $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2$ ) величины радиуса A-катиона (типичные, в частности, для всех  $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) могут приводить к подавлению перехода в CO состояние [17]. Напротив, сообщалось, что при малых величинах  $\sigma^2$  и/или больших  $\langle r_A \rangle$   $T_{\text{CO}}$  практически не зависит от этих флуктуаций [18].

Перечисленные факты хорошо укладываются в сценарий, предложенный в работе [12] и предполагающий, что при понижении температуры происходит фазовое расслоение образца на области, остающиеся парамагнитными, и области с сильными AFM корреляциями и тенденцией к CO еще до возникновения дальнего магнитного порядка. При дальнейшем понижении температуры в этих двух типах областей возникают FM и AFM структуры, соответственно.

Только в таком варианте изменения интенсивности магнитных пиков при понижении температуры могут происходить синхронно, без перераспределения объемов фаз. Возможной причиной фазового расслоения может быть исходная дефектность структуры образцов, связанная с локальными искажениями кислородных октаэдров вокруг атомов Mn, находящихся в разном зарядовом состоянии, и с флуктуациями величины радиуса А-катиона. Последние значительно возрастают при переходе от  $R_{1-x}Ca_xMnO_3$  к  $R_{1-x}Sr_xMnO_3$  из-за большей разницы в ионных радиусах РЗЭ и Sr, чем РЗЭ и Ca. Эти флуктуации влияют, прежде всего, на величины локальных атомных смещений атомов кислорода [19]. В работах, основанных на численном моделировании методом Монте-Карло [20], показано, что разброс в валентных углах Mn–O–Mn приводит к флуктуациям величины интеграла перескока  $e_g$ -электрона Mn, что при понижении температуры может вызвать появление кластеров металлической и диэлектрической фаз мезоскопических размеров. Из наших дифракционных данных следует, что на начальном этапе формирования кластеров сначала становятся заметными структурные изменения, причем для обоих образцов это происходит примерно на 50 К выше  $T_C$ , а дальний магнитный порядок появляется лишь, когда размеры кластеров становятся достаточно большими. Температуры возникновения в образцах S1 и S2 структурного расслоения, FM и AFM<sub>A</sub> упорядочения одинаково уменьшились при увеличении  $y$  с 0.228 до 0.456, что также заставляет предполагать одинаковый сценарий фазовых переходов в этих соединениях. Причиной же сдвига  $T_C$ , по-видимому, является изменение  $\langle r_A \rangle$ . Действительно, согласно фазовой диаграмме составов с  $x=0.5$  [21], при  $\langle r_A \rangle \approx 1.23 \text{ \AA}$  его уменьшение на  $0.01 \text{ \AA}$  приводит к уменьшению  $T_{FM}$  на  $\approx 100 \text{ K}$ .

Новые данные по сосуществованию фаз P1 и P2 в образцах SSM с изотопами  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  позволяют однозначно интерпретировать смену металлического состояния на диэлектрическое при замене  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  как перколяционный переход из-за резкого (с 65% до 13%) уменьшения объема металлической фазы P1. В этом отношении изотопические M–I переходы в SSM и  $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  (LPCM) аналогичны – в обоих случаях их можно связать с действием полярного механизма сужения зоны проводимости при увеличении массы кислорода [22]. Некоторая разница в зависимости температур возникновения дальнего ферро-и антиферромагнитного порядков,  $T_C$  и  $T_N$ , от  $\langle r_A \rangle$  в SSM и NTSM, возможно, также связана с существенно разной величиной флуктуаций

$\langle r_A \rangle$ : в LPCM  $\sigma^2 \approx 0.0003 \text{ \AA}^2$ , тогда как в NTSM  $\sigma^2 \approx 0.0080 \text{ \AA}^2$ , то есть почти в 27 раз больше.

**7. Заключение.** В заключение сформулируем основные результаты. Нейтронные дифракционные эксперименты, проведенные на дифрактометрах высокого разрешения, показали, что в составах  $R_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  ( $R=Sm, Nd_{0.772}Tb_{0.228}$  и  $Nd_{0.544}Tb_{0.456}$ ) при понижении температуры наблюдается расслоение на мезоскопическом масштабе размеров на фазу с металлической проводимостью с почти регулярными октаэдрами  $MnO_6$  и FM структурой и на диэлектрическую фазу с сильно искаженными октаэдрами  $MnO_6$  и AFM<sub>A</sub> структурой. Объемы фаз остаются примерно постоянными во всей области их сосуществования. Из распределения расстояний Mn–O по величине следует, что AFM<sub>A</sub> фаза орбитально и, возможно, зарядово упорядочена, хотя явных признаков зарядового упорядочения обнаружить не удалось. Успеху детального структурного анализа сосуществующих фаз способствовала необычно большая разница в параметрах их элементарных ячеек. Замена кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в образцах SSM приводит к уменьшению доли объема образца, занятого FM–M фазой с  $\approx 65\%$  до  $\approx 13\%$  и, как следствие, к перколяционному изменению металлического состояния образца на диэлектрическое, то есть к гигантскому изотопическому эффекту.

Авторы благодарны В. Г. Симкину за большую помощь в проведении нейтронных экспериментов на HRFD. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты # 03–02–16954 и # 04–02–16991. Нейтронные эксперименты выполнены на импульсном реакторе ИБР–2 (ОИЯИ, Дубна) и на нейтронном источнике SINQ (Институт П.Шерера, Виллиген, Швейцария).

1. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, O. Yu. Gorbenko et al., Phys. Rev. B **67**, 100410(R) (2003).
2. А. М. Балагуров, В. Ю. Помякушин, D. V. Sheptyakov et al., Phys. Rev. B **64**, 024420 (2001).
3. Э. Л. Нагаев, УФН **165**, 529 (1995).
4. D. I. Khomskii and K. I. Kugel, Phys. Rev. B **67**, 134401 (2003).
5. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, I. A. Bobrikov et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1975 (2005).
6. А. И. Курбаков, В. А. Трунов, А. М. Балагуров и др., ФТТ **46**, 1650 (2004).
7. Н. А. Бабушкина, Е. А. Чистотина, О. Ю. Горбенко и др., ФТТ **46**, 1821 (2004).
8. R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
9. N. A. Babushkina, E. A. Chistotina, A. M. Balagurov et al., submitted to JMMM (2005).

10. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., Phys. Rev. B **56**, 8265 (1997).
11. Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin et al., Phys. Rev. B **61**, 8895 (2000).
12. A. Mashida, Y. Moritomo, E. Nishibori et al. Phys. Rev. B **62**, 3883 (2000).
13. C. Ritter, R. Mahendiran, M. R. Ibarra et al., Phys. Rev. B **61**, R9229 (2000).
14. T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, R493 (1997).
15. J. van den Brink and D. Khomskii, Phys. Rev. Lett. **82**, 1016 (1999).
16. A. Machida, Y. Moritomo, K. Ohoyama et al., Phys. Rev. B **62**, 80 (2000).
17. Y. Q. Wang, I. Maclaren, X. F. Duan et al., J. Appl. Phys. **90**, 488 (2001).
18. P. V. Vanitha, P. N. Santhosh, R. S. Singh et al., Phys. Rev. B **59**, 13539 (1999).
19. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Atfield, Phys. Rev. B **58**, 2426 (1998).
20. E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, Sol. St. Comm. **126**, 9 (2003).
21. P. M. Woodward, T. Vogt, D. E. Cox et al., Chem Mater. **10**, 3652 (1998).
22. G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, Nature (London) **381**, 676 (1996).