

МАГНИТНЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ АТОМОВ ^{57}Fe В МАНГАНИТАХ $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

**Я. С. Глазкова^{a*}, В. С. Русаков^a, А. В. Соболев^a, А. М. Гапочкина^a,
Т. В. Губайдуллина^a, О. С. Волкова^{a,b}, А. Н. Васильев^{a,b,c}, И. А. Пресняков^a**

^a Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

^c Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет
454080, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 8 сентября 2020 г.,
после переработки 8 сентября 2020 г.
Принята к публикации 12 октября 2020 г.

Представлены данные магнитных и мессбауэровских измерений на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в структуре замещенных мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), измеренных в магнитоупорядоченной области температур $T \leq T_{N,C}$. На основании полученных результатов проведен анализ обменных взаимодействий и возможных конфигураций магнитного упорядочения катионов с октаэдрической ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) и квадратной ($\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$) кислородными координациями. Рассмотрены также причины немонотонного изменения температуры магнитного упорядочения $T_{N,C}(x)$ меди-замещенных мanganитов в зависимости от состава x .

DOI: 10.31857/S0044451021030111

1. ВВЕДЕНИЕ

Представленная работа является продолжением опубликованных нами ранее исследований сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{57}Fe в серии мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$), проведенных в парамагнитной ($T > T_{N,C}$) области температур [1]. Было показано, что параметры сверхтонких взаимодействий атомов ^{57}Fe оказываются очень «чувствительными» к особенностям локальной структуры этих мanganитов, которые непосредственно связаны с процессами орбитального и зарядового упорядочений в октаэдрической подрешетке марганца. В настоящей публикации представлены результаты мессбауэровского исследования зондовых атомов ^{57}Fe в структуре мanganитов тех же меди-содержащих составов, но проведенного в магнитоупорядоченной области температур ($T \leq T_{N,C}$).

Большой интерес к изучению меди-замещенных мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) связан с проявляемыми ими необычными и важными для практического применения электрофизическими свойствами [2], а также зависящими от состава (x) сложными магнитными конфигурациями катионов с квадратной $\{\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ и октаэдрической $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ кислородными координациями [3]. Несмотря на большое число работ, посвященных этим соединениям, основная их часть относится к составам с высоким содержанием меди ($x \geq 1$) [4]. Одним из основных результатов цитируемых исследований является вывод о том, что при формировании магнитной структуры этих соединений наибольшее влияние оказывают конкурирующие друг с другом сильные межподрешеточные $\{\text{Cu}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$ и внутримежподрешеточные $\{\text{Mn}\}_{oct}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$ обменные взаимодействия [5]. Кроме того, предполагается, что для составов $x \geq 1$ магнитные моменты катионов Cu^{2+} выстраиваются антипараллельно относительно момента октаэдрической подрешетки марганца; магнитные моменты катионов Mn^{3+} с квадратной кислородной координацией повернуты отно-

* E-mail: janglaz@bk.ru

сительно моментов атомов $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{\text{oct}}$ на угол ($\alpha < 180^\circ$), величина которого зависит от состава мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ [3]. Следует, однако, отметить, что в литературе отсутствует какая-либо информация о характере трансформации магнитной структуры от антиферромагнитной ($x = 0$) до феримагнитной ($x > 0$) для составов с небольшим содержанием меди ($x < 1$).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и результаты структурных исследований допированных зондовыми атомами ^{57}Fe (1 ат. % по отношению к атомам Mn в октаэдрической подрешетке) образцов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) подробно были описаны в предыдущей работе [1]. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов показали отсутствие каких-либо посторонних примесных фаз.

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Для обработки и анализа мессбауэровских данных были использованы методы модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектров, которые реализованы в программе SpectrRelax [6, 7]. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре.

Измерения магнитной восприимчивости осуществлялись на магнитометре типа SQUID Quantum Design MPMS 1T в интервале температур от 2 К до 300 К в режиме ZFC (охлаждение образца в отсутствие внешнего магнитного поля).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Магнитные измерения

На рис. 1 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости χ и ее обратной величины χ^{-1} для образцов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ составов $x = 0, 0.2, 0.5$ и 0.7 . Диапазоны изменения магнитной восприимчивости и характерные особенности профилей кривых $\chi^{-1}(T)$ и $\chi(T)$ практически полностью совпадают с соответствующими зависимостями для тех же составов с медью, не допированных железом. Таким образом, введение в структуру мanganитов микроколичеств катионов железа существенно не повлияло на макроскопические магнитные характеристики исследуемых соединений.

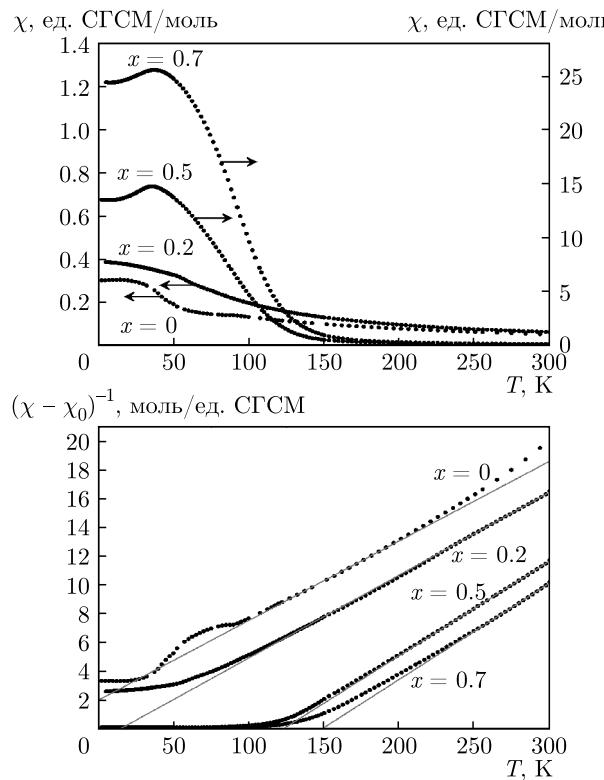


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ (а) и обратной величины $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ (б) для мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{x}\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.7$). Прямыми линиями показана экстраполяция $(\chi - \chi_0)^{-1}(T \rightarrow 0)$ при оценке значений константы Вейсса

Описание экспериментальных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ в рамках закона Кюри–Вейсса $\chi = \chi_0 + C/(T + \Theta)$ (рис. 1б) позволило оценить значения эффективных моментов $\mu_{\text{eff}} \approx 2.83\sqrt{C}$, приходящихся на формульную единицу, и значения констант Вейсса (Θ) (табл. 1). Полученные значения μ_{eff} очень близки к соответствующим величинам, рассчитанным исходя из катионного состава рассматриваемых соединений. Все составы характеризуются положительными значениями Θ , возрастающими по мере увеличения содержания меди. Этот результат свидетельствует о том, что введение в квадратную подрешетку ян–теллеровских катионов Cu^{2+} приводит к усилению ферромагнитных взаимодействий. Из полученных нами зависимостей $\chi(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ трудно достоверно определить температуры магнитного упорядочения мanganитов (температура Нееля (T_N) — для $x = 0$; температура Кюри (T_C) — для составов $0 < x \leq 1$). В том числе поэтому были предприняты низкотемпературные мессбауэровские измерения при $T < T_{N,C}$.

Таблица 1. Результаты обработки температурных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7$)

x	Диапазон температур, К	C	$\Theta, \text{К}$	$f = \Theta/T_C$	$(\mu_{eff})^{exp}, \mu_B$	$(\mu_{eff})^{calc}, \mu_B^*$
0.2	246–297	17.44	13	0.17	11.79	12.37
0.2	198–243	16.42	27	0.36	11.44	12.37
0.5	246–297	15.23	122	1.22	11.05	12
0.7	249–297	15.16	147	1.13	11.00	11.75

Примечание. * Значения рассчитывались в предположении $g = 2 \left(\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \right)$.

3.2. Мессбауэровские измерения

В мессбауэровских спектрах ядер ^{57}Fe в мanganитах $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренных в магнитоупорядоченной области температур, наблюдается широкое резонансное поглощение, что свидетельствует о появлении на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe непрерывного распределения $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf} . В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены спектры и соответствующие им распределения $p(H_{hf})$ для составов $x = 0.2$ и 0.5 при разных температурах. Как следует из полученных распределений, повышение температуры сначала приводит к уширению $p(H_{hf})$, а затем появлению узкого пика в области нулевых полей $H_{hf} \rightarrow 0$, что фактически можно трактовать как начало перехода в немагнитное состояние. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение интенсивности «парамагнитного» пика вплоть до полного исчезновения магнитоупорядоченной фазы (широкой области распределения $p(H_{hf})$).

Из анализа температурных зависимостей среднего значения сверхтонкого поля $\langle H_{hf} \rangle$ и дисперсии $D_p(H) = \langle (H_{hf} - \langle H_{hf} \rangle)^2 \rangle$ распределения $p(H_{hf})$ (рис. 4) для каждого состава были определены температуры перехода образцов мanganитов в магнитоупорядоченное состояние. Полученная зависимость $T_{N,C} = f(x)$ показана на рис. 5, на котором также приведены значения температур магнитного упорядочения для недопированных ^{57}Fe образцов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$, определенные из магнитных измерений [3, 8]. Отметим, что для составов $0 \leq x \leq 0.3$ зондовые атомы ^{57}Fe не оказывают заметного влияния на значения T_N и T_C . В то же время, для составов $0.4 \leq x \leq 1$ введение даже микролицеств

атомов железа приводит к существенному уменьшению значений T_C по сравнению с недопированными образцами.

В соответствии с полученной зависимостью $T_{N,C} = f(x)$ (рис. 5) увеличение содержания меди вызывает сначала постепенное уменьшение ($0 \leq x \leq 0.3$), а затем довольно заметное увеличение ($0.4 \leq x \leq 1$) значения T_C . Важно также отметить, что минимальное значение $T_C \approx 50$ К приходится как раз на состав $x \approx 0.4$, начиная с которого в парамагнитных спектрах ^{57}Fe присутствует единственная компонента — квадрупольный дублет [1]. Как было показано в нашей предыдущей работе [1], данная компонента соответствует катионам Fe^{3+} , в окружении которых находятся катионы марганца, участвующие в «быстром» электронном перескоке $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ («усредненное» локальное окружение Fe^{3+}). Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое немонотонное изменение $T_{N,C} = f(x)$ связано со спецификой динамики электронного перескока $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в октаэдрической подрешетке для двух областей составов мanganитов. Первая область ($0 \leq x \leq 0.3$) соответствует зарядовому упорядочению, т. е. стабилизации марганца в двух различных состояниях, Mn^{3+} и Mn^{4+} («замороженный» электронный обмен). Во второй области составов ($0.4 \leq x \leq 1$) происходит зарядовое разупорядочение, в результате которого все катионы марганца октаэдрической подрешетки имеют одинаковое «усредненное» зарядовое состояние $\text{Mn}^{(3+\sigma)+}$ (величина σ зависит от содержания меди в образцах). Далее мы отдельно обсудим особенности сверхтонкой магнитной структуры спектров для мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ с малым ($0 \leq x \leq 0.3$) и высоким ($0.4 \leq x \leq 1$) содержанием меди.

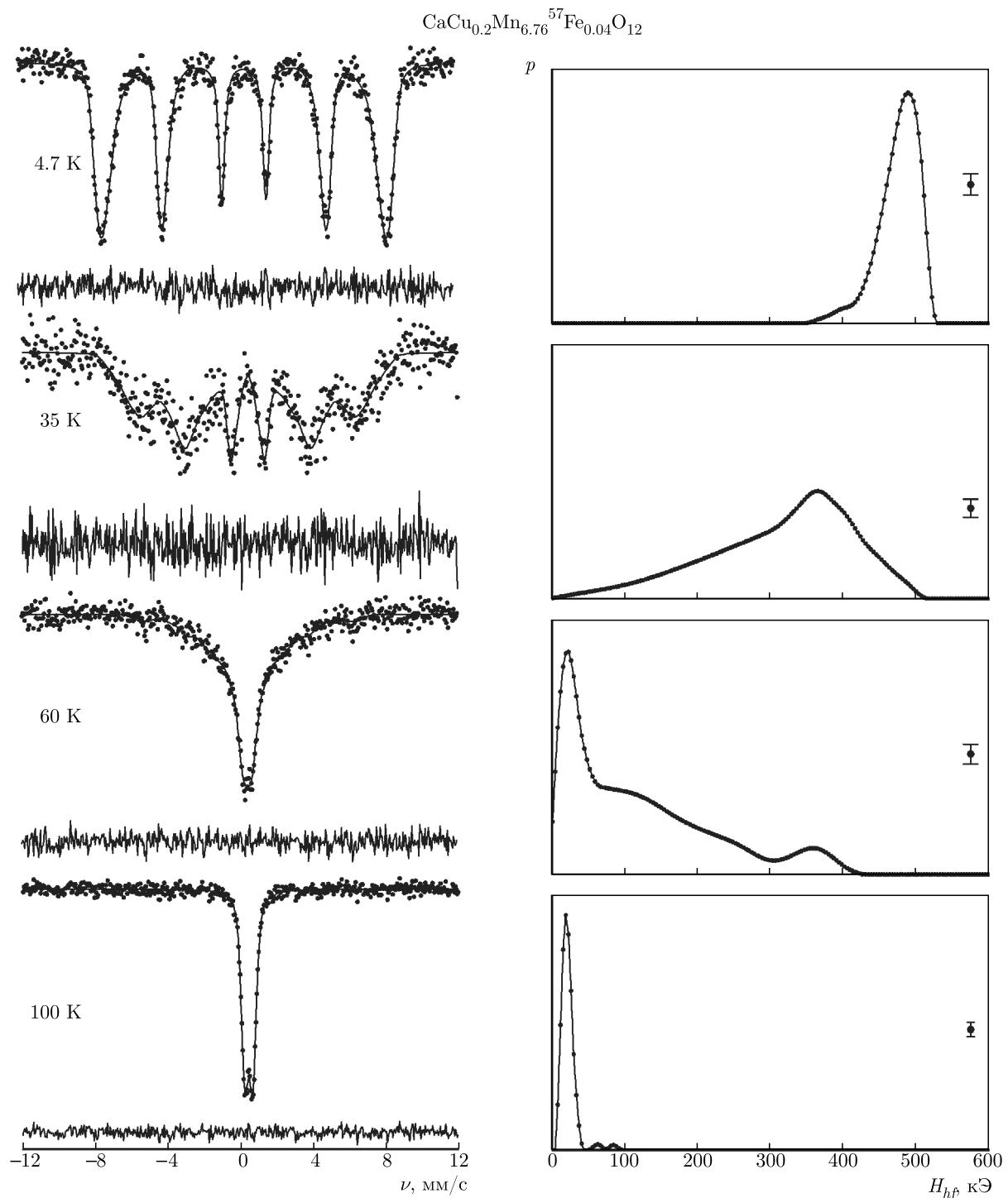


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в мanganите $\text{CaCu}_{0.2}\text{Mn}_{6.76}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (левая панель) и соответствующие им распределения $p(H_{hf})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (правая панель)

a) Составы $0 \leq x \leq 0.3$

Анализ распределения $p(H_{hf})$ для мanganита $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ при $T = 4.6$ К (рис. 6) показывает, что зондовые катионы Fe^{3+} находятся в неэк-

вивалентных магнитных позициях (как минимум, в четырех). Изменение с температурой профиля спектра демонстрирует релаксационный характер, что часто наблюдается в случае примесных ионов Fe^{3+} в

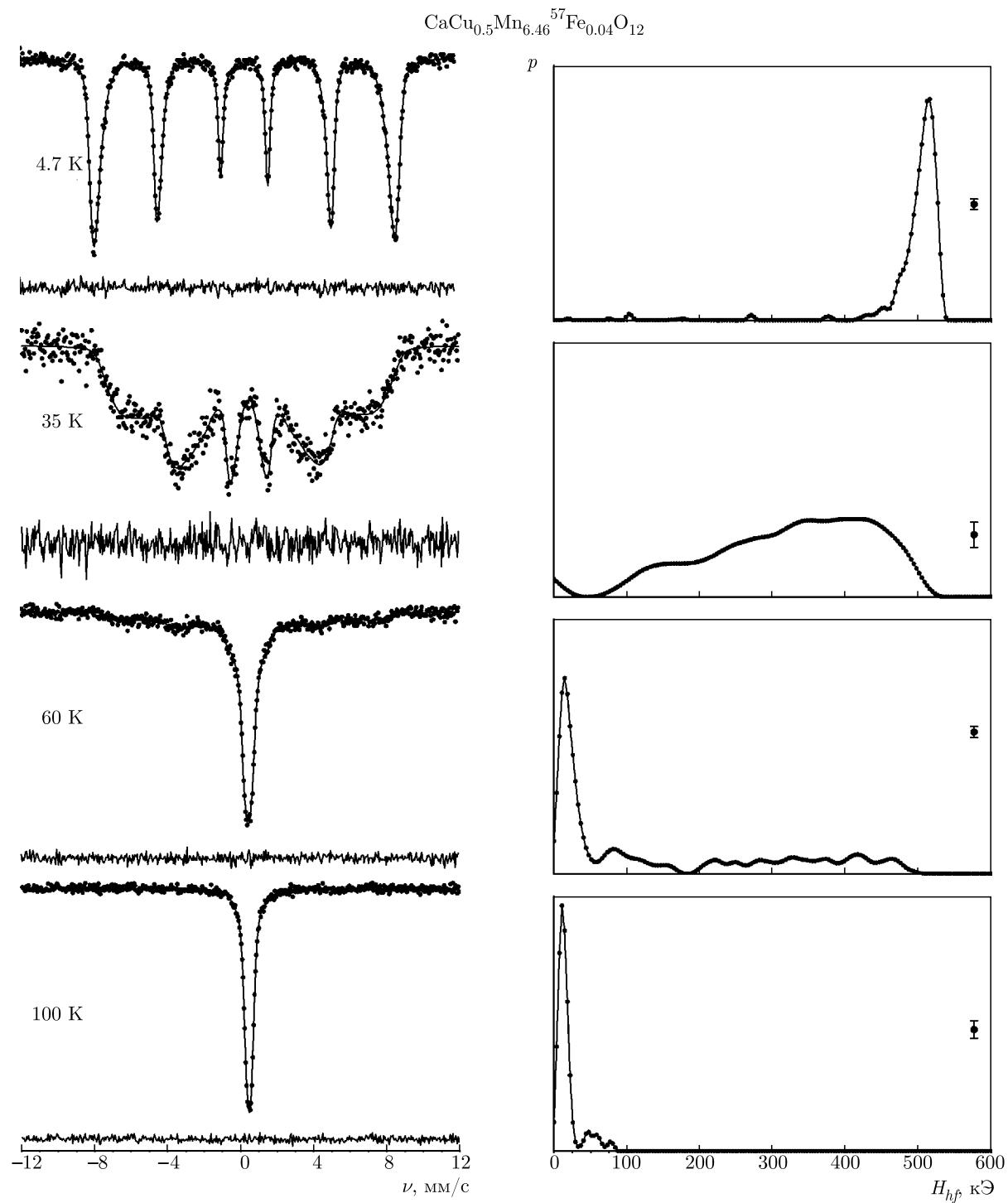


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{CaCu}_{0.5}\text{Mn}_{6.46}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (левая панель) и соответствующие им распределения $p(H_{hf})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (правая панель)

магнитоупорядоченных матрицах с конкурирующими (фрустрированными) обменными взаимодействиями [9–12]. В магнитной области температур ($T \ll$

$\ll T_N$) на катион Fe^{3+} действует «эффективное молекулярное поле» H_{mol} , пропорциональное сумме обменных интегралов (J_k) с магнитным окружени-

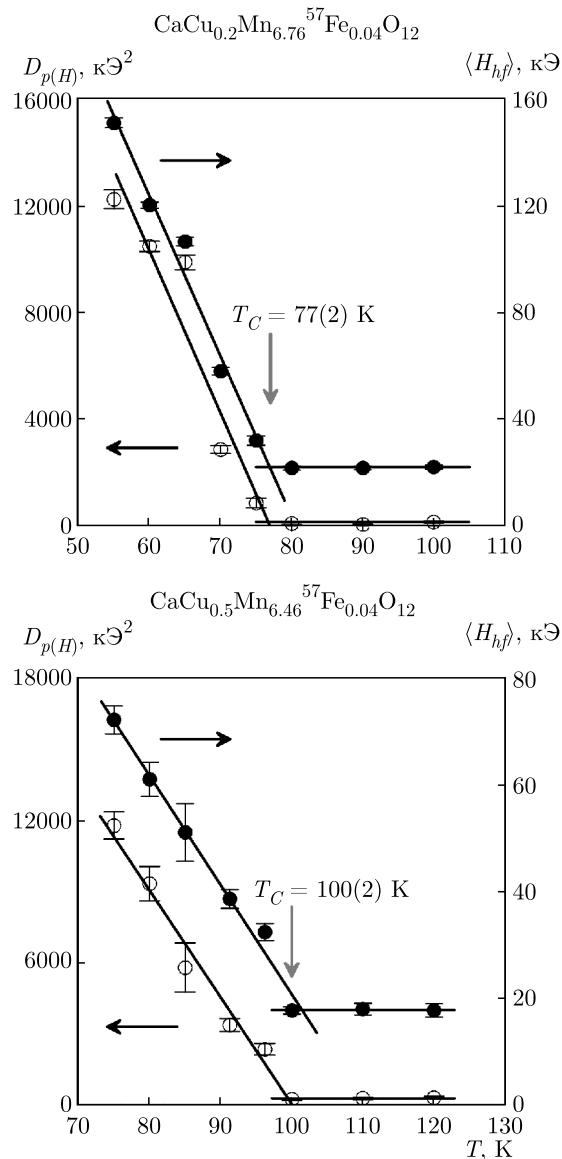


Рис. 4. Температурные зависимости дисперсии $D_{p(H)}$ и среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf} \rangle$ на ядрах ^{57}Fe в мanganитах составов с $x = 0.2$ и 0.5

ем этого катиона: $H_{mol,\text{Fe}}(T) \propto J_k S_{z,k}(T)$ [13], где $S_{z,k}$ — проекция спина соседнего k -го магнитного соседа. Если обменные интегралы J_k близки друг к другу по величине и противоположны по знаку, то связь примесного иона с его магнитными соседями будет значительно ослабленной, что, как правило, и приводит к релаксационным мессбауэровским спектрам даже при низких температурах [9–12]. В нашем случае подтверждением подобного поведения может служить необычная температурная зависимость приведенного среднего значения сверхтонко-

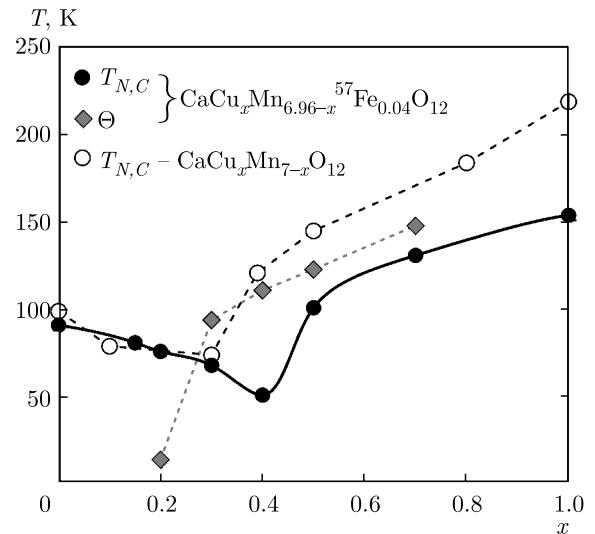


Рис. 5. Зависимости температуры магнитного упорядочения ($T_{N,C}$) и константы Вейсса (Θ) от содержания меди в мanganитах $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ [3–8] и допированных железом образцах $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

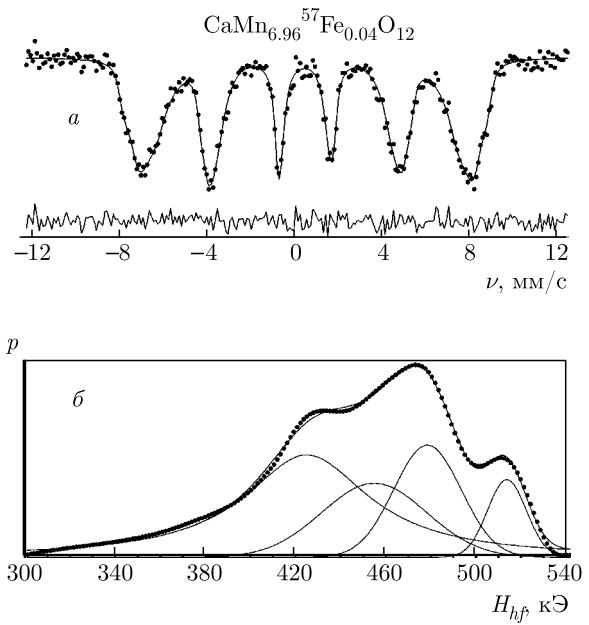


Рис. 6. Мессбауэровский спектр мanganита $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренный при $T = 4.6$ К (а), и соответствующее ему распределение $p(H_{hf})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf} (б)

го поля $\sigma_{\text{Fe}}(T) = \langle H_{hf}(T) \rangle / \langle H_{hf}(4.6 \text{ K}) \rangle$ (рис. 7), полученного из распределений $p(H_{hf})$. Экспериментальный профиль $\sigma_{\text{Fe}}(T)$ существенно отличается от полученной в работе [14] зависимости приведенной намагниченности $\sigma_{\text{Mn}}(T)$, которая хорошо описывает

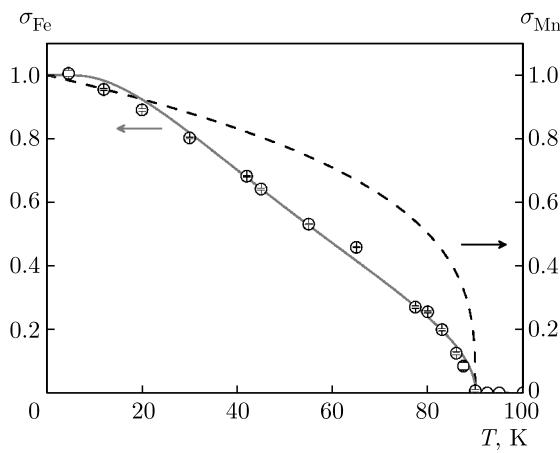


Рис. 7. Температурные зависимости приведенного среднего значения сверхтонкого поля $\sigma_{\text{Fe}}(T) = \langle H_{hf}(T) \rangle / \langle H_{hf}(4.6) \rangle$ на ядрах ^{57}Fe в структуре $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ (сплошная линия) и приведенной намагниченности (σ_{Mn}) октаэдрической марганцевой подрешетки, которая описывается уравнением $(T - T_N)^{\beta}$ для $\beta = 0.314$ и $T_N = 90$ К [14] (штриховая линия)

ется степенной функцией $(T - T_N)^{\beta}$, где $\beta = 0.314$ [14]. Для описания $\sigma_{\text{Fe}}(T)$ мы воспользовались следующим уравнением [13]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Fe}}(T) &= \frac{\langle H_{hf}(T) \rangle}{\langle H_{hf}(4.6 \text{ K}) \rangle} = \\ &= B_S \left(\xi \frac{S_{\text{Fe}}}{\langle S_{\text{Mn}} \rangle + 1} \left(\frac{T_N}{T} \right) \sigma_{\text{Mn}}(T) \right), \quad (1) \end{aligned}$$

где $B_S(\dots)$ — функция Бриллюэна для спина $S_{\text{Fe}} = 5/2$ катионов $\text{Fe}^{3+}(d^5)$; $\langle S_{\text{Mn}} \rangle = 3.5$ — среднее значение спина катионов марганца в октаэдрической подрешетке; $\xi = J_{\text{FeMn}}/J_{\text{MnMn}}$ — варьируемый параметр, равный отношению обменного интеграла катионов железа с соседними катионами марганца (J_{FeMn}) и обменного интеграла между самими катионами марганца (J_{MnMn}).

Полученная в результате описания экспериментальной зависимости $\sigma_{\text{Fe}}(T)$ (рис. 7) небольшая величина параметра $\xi = 0.46(1)$ действительно указывает на ослабление взаимодействия зондовых катионов Fe^{3+} с подрешеткой марганца, что равносильно уменьшению действующего на них молекулярного поля $H_{\text{mol,Fe}} \ll H_{\text{mol,Mn}}$ ($H_{\text{mol,Mn}}$ — молекулярное поле, действующее на катионы марганца). В свою очередь, уменьшение $H_{\text{mol,Fe}}$ приводит к росту за-селенности $p(T) \sim \exp(-2\beta_e H_{\text{mol,Fe}}/kT)$ возбужденных состояний катионов Fe^{3+} с различными значениями проекции спина $S_{Z,\text{Fe}}$ на направление $H_{\text{mol,Fe}}$, проявляясь в мессбауэровских спектрах в виде рез-

Таблица 2. Сверхтонкие параметры парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ ядер ^{57}Fe в мanganитах $\text{CaCu}_{0.7}\text{Mn}_{6.26}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ при $T = 4.6$ К

Парциальный спектр	δ , мм/с	ε , мм/с	H_{hf} , кЭ	I , %
Fe(1)	0.48(1)*	0.05(1)*	529.2(1)	19(3)
Fe(2)	0.48(1)*	0.05(1)*	519.1(1)	37(2)
Fe(3)	0.48(1)*	0.05(1)*	506.9(2)	23(1)
Fe(4)	0.48(1)*	0.05(1)*	495.9(1)	12(1)
Fe(5)	0.48(1)*	0.05(1)*	483.7(3)	6(1)
Fe(6)	0.48(1)*	0.05(1)*	468.8(7)	3(1)

Примечание. * При обработке спектров соответствующие параметры принимались равными друг другу.

кой температурной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$.

Аналогичная сверхтонкая магнитная структура с уширенными зеемановскими компонентами, которые не могут быть описаны в виде суперпозиции конечного числа парциальных спектров, наблюдалась нами для других составов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ с малым содержанием меди ($0 \leq x \leq 0.3$). Детальная модельная расшифровка сверхтонкой магнитной структуры спектров мanganита $\text{CaMn}_{6.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, а также изоструктурных ему соединений $AMn_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Cd}$), допированных ^{57}Fe , — предмет отдельного рассмотрения.

б) Составы $0.4 \leq x \leq 1$

Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe образца $\text{CaCu}_{0.7}\text{Mn}_{6.26}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($T = 4.6$ К), являющийся типичным для всех мanganитов составов $0.4 \leq x \leq 1$, представляет собой зеемановскую структуру с уширенными компонентами (рис. 8а). Модельная расшифровка показала, что данный спектр может быть описан в виде суперпозиции четырех зеемановских секстетов $\text{Fe}(i)$, параметры которых приведены в табл. 2. Максимальное из полученных значений $H_{hf(i)}$ сверхтонкое поле $H_{hf(1)}$ оказывается довольно близким к соответствующим значениям $H_{hf} = 522\text{--}531$ кЭ (при $T = 4.2$ К) для ферромагнитных мanganитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.17$ [15], 0.25 [16, 17], 0.30 [18], 0.33 [19]), обладающих при $T < T_C$ металлическим типом проводимости. Как было показано в [15–19], высокая проводимость этих мanganитов связана с участием разновалент-

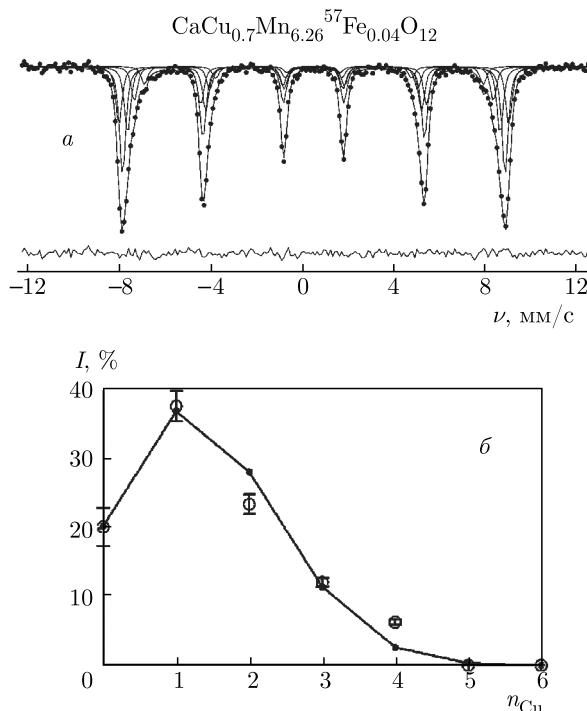


Рис. 8. Модельная расшифровка мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в образце $\text{CaCu}_{0.7}\text{Mn}_{6.26}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, измеренного при $T = 4.6$ К (а); относительные интенсивности (I) парциальных спектров $\text{Fe}(i)$ в зависимости от числа катионов Cu^{2+} в ближайшем катионном окружении зондовых катионов железа (б). Точки, соединенные сплошной линией, — биномиальное распределение

ных катионов марганца в «быстрым» электронном перескоке $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ (двойной обмен Зинера). Важно отметить, что для всех этих составов измерения мессбауэровских спектров во внешнем магнитном поле [16, 19] показали антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов зондовых катионов Fe^{3+} относительно намагниченности подрешетки марганца. Согласно опубликованным нами ранее [1] результатам измерения спектров мanganитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$, в парамагнитной области температур, начиная с состава $x = 0.4$, зондовые катионы Fe^{3+} «чувствуют» в своем локальном окружении из октаэдрической подрешетки лишь усредненное валентное состояние катионов $\text{Mn}^{(3+\sigma)+}$. Это означает, что магнитное окружение атомов ^{57}Fe также должно быть однородным. Присутствие же в спектрах нескольких зеемановских секстетов с практически эквидистантными значениями сверхтонких полей $H_{hf(i)}$ ($H_{hf} = H_{hf(i)} - H_{hf(i-1)} \approx 11$ кЭ) связано с образованием в окружении железа разных конфигураций $\{(6-n)\text{Mn}^{3+}; n\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$ из катионов меди и мар-

ганца, принадлежащих подрешетке с квадратным кислородным окружением. Экспериментальные значения парциальных вкладов (I_i) зеемановских секстетов $\text{Fe}(i)$ в общий экспериментальный спектр хорошо описываются биномиальным распределением (рис. 8б):

$$P(n, y) = \left[\frac{6!}{n!(6-n)!} \right] y^n (1-y)^{6-n}, \quad (2)$$

где $y (= x/3)$ — мольная доля катионов Cu^{2+} в квадратной подрешетке. Полученный результат свидетельствует о статистическом распределении катионов меди и марганца. В рамках данной модели зеемановский секстет с наибольшей величиной $H_{hf(1)} \approx 529$ кЭ соответствует позиции катионов Fe^{3+} , имеющих в своем ближайшем окружении только марганец, т. е. локальной конфигурации $\{6\text{Mn}^{3+}; 0\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$. Замещение одного катиона Mn^{3+} на Cu^{2+} приводит к уменьшению сверхтонкого поля H_{hf} , в среднем, на величину $\Delta H_{hf} \approx 11$ кЭ (табл. 2).

Для того чтобы получить информацию о характере обменных взаимодействий между зондовыми катионами Fe^{3+} и окружающими их катионами Cu^{2+} и Mn^{3+} в квадратной кислородной координации, нами была предпринята попытка оценки вклада этих катионов в экспериментальную величину H_{hf} на ядрах ^{57}Fe . Для этого мы воспользовались результатами ранее проведенных мессбауэровских измерений на ядрах диамагнитных зондовых атомов ^{119}Sn в мanganите $\text{CaCu}_3\text{Mn}_{3.96}^{119}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_{12}$ [20]. В цитируемой работе было показано, что парциальный вклад в величину H_{hf} на ядрах олова от катиона Cu^{2+} с квадратной кислородной координацией составляет $h_{\text{Sn}} \approx 22$ кЭ [20]. Воспользовавшись этим значением, можно оценить аналогичный вклад от катиона Cu^{2+} в сверхтонкое поле H_{hf} на ядрах $^{57}\text{Fe}^{3+}$ в исследуемых медь-замещенных мanganитах:

$$\begin{aligned} h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} &\approx \\ &\approx h_{\text{Sn}}^{(\text{Cu})} \frac{- \sum_{n=1}^3 s_{ns} \varphi_{ns,\text{Fe}}(0) + b_{4s,\text{Fe}} \varphi_{4s,\text{Fe}}(0)}{- \sum_{n=1}^4 s_{ns} \varphi_{ns,\text{Sn}}(0) + b_{5s,\text{Sn}} \varphi_{5s,\text{Sn}}(0)} \times \\ &\quad \times \left(\frac{\cos \vartheta'}{\cos \vartheta} \right)^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\varphi_{ns}(0)$ — значения волновых функций ns -орбиталей на ядрах катионов Sn^{4+} и Fe^{3+} ; s_{ns} — парные интегралы перекрывания ns -орбиталей катионов металлов и $2p_\sigma$ -орбиталей анионов кислорода

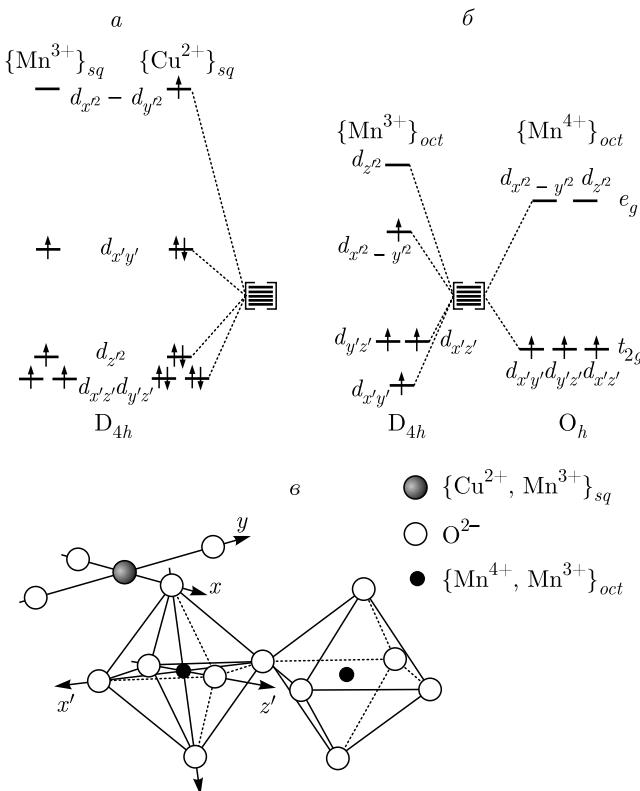


Рис. 9. Схематическое изображение одноэлектронных энергий 3d-орбиталей катионов Cu^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} в кислородном окружении квадратной $\{\text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{3+}\}_{\text{sq}}$ (а) и октаэдрической $\{\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}\}_{\text{oct}}$ (б) координациями. в) Соединение кислородных полизэдов квадратной и октаэдрической подрешеток

(O^{2-}); $b_{5s,\text{Sn}}$ и $b_{4s,\text{Fe}}$ — парные интегралы виртуального электронного переноса $2p^6(\text{O}^{2-}) \rightarrow ns^0$ для катионов Sn^{4+} и Fe^{3+} ; ϑ и ϑ' — углы обменных связей соответственно $\text{Cu}-\text{O}-\text{Sn}$ и $\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}$. В наших более ранних работах [20–22] было показано, что для оксидных фаз, в которых примесные катионы Sn^{4+} и Fe^{3+} занимают позиции с октаэдрической кислородной координацией, значения интегралов переноса составляют $b_{5s,\text{Sn}} \approx 0.16$ и $b_{4s,\text{Fe}} \approx 0.17$. Подстановка этих значений, а также значений волновых функций $\varphi_{ns}(0)$ для Sn^{4+} и Fe^{3+} , взятых из [23–25], в уравнение (3) дает оценочное значение $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \approx \pm 5$ кЭ, которое заметно отличается от $\Delta H_{hf} = 11$ кЭ (табл. 2).

Ключевым моментом при объяснении различия экспериментального (ΔH_{hf}) и оценочного ($h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$) значений парциальных вкладов в H_{hf} служит предположение о взаимной ориентации магнитных моментов (μ_i) катионов Cu^{2+} (μ_{Cu}) и Mn^{3+} (μ_{Mn}) из «квадратной» подрешетки и зондовых катио-

нов железа Fe^{3+} (μ_{Fe}), находящихся в октаэдрической кислородной координации. Если допустить, что оба магнитных момента μ_{Cu} и μ_{Mn} направлены антипараллельно относительно μ_{Fe} , то наблюдаемое соотношение $\Delta H_{hf} \approx 2h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$ можно объяснить лишь более высоким парциальным вкладом ($h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$) от катионов Mn^{3+} в H_{hf} по сравнению с рассчитанным нами вкладом $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \approx \frac{1}{2}h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$. Однако данная ситуация маловероятна из-за специфики электронного строения ян-теллеровских катионов $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ и $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ в кристаллическом поле с квадратной точечной симметрией D_{4h} (рис. 9). Согласно схеме на рис. 9а, в случае катионов Cu^{2+} магнитоактивной (т. е. наполовину заполненной) является $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, образующая прочные σ -связи с $2p_\sigma$ -орбиталями ионов O^{2-} , через которые осуществляются сверхобменные взаимодействия $\{\text{Cu}\}_{\text{sq}}-\text{O}-\{\text{Fe}/\text{Mn}\}_{\text{oct}}$ (рис. 9б). Для катионов Mn^{3+} магнитоактивными являются d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} -орбитали, которые образуют слабые π -связи с $2p_\pi$ -орбиталями кислорода (рис. 9а). Орбиталь d_{z^2} также заполнена наполовину, но поскольку ее электронная плотность сконцентрирована вдоль локальной оси C_4 , перпендикулярной плоскости квадратов (MnO_4), она не может эффективно участвовать в сверхобменных связях $\{\text{Mn}\}_{\text{sq}}-\text{O}-\{\text{Fe}\}_{\text{oct}}$ (рис. 9б). Поскольку π -связи $\text{Mn}-\text{O}$ намного слабее σ -связей $\text{Cu}-\text{O}$, логично предположить, что обменные взаимодействия с участием катионов Mn^{3+} , даже если и оказываются соизмеримыми по силе, никак не могут превышать взаимодействия с участием катионов Cu^{2+} той же подрешетки. Поскольку в основе механизмов индуцирования полей $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$ и $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$ лежат те же представления о сверхобменных взаимодействиях $\{\text{Mn/Cu}\}_{\text{sq}}-\text{O}-\{\text{Fe}\}_{\text{oct}}$, становится очевидной ошибочность исходного допущения о противоположной взаимной ориентации магнитных моментов катионов квадратной ($\mu_{\text{Cu/Mn}}$) и октаэдрической (μ_{Fe}) подрешеток.

Если допустить, что для рассматриваемой серии составов твердых растворов $0 < x \leq 1$ магнитные моменты (μ_{Cu}) катионов Cu^{2+} ориентируются ферромагнитно, а катионов Mn^{3+} — антиферромагнитно относительно магнитных моментов (μ_{Fe}), то индуцируемые катионами Fe^{3+} парциальные вклады $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}(> 0)$ и $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}(< 0)$ должны иметь противоположные знаки (рис. 10). В этом случае замещение катионов Mn^{3+} на катионы Cu^{2+} в «квадратной» подрешетке будет приводить к уменьшению поля H_{hf} на величину:

$$\Delta H_{hf} \approx |h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}| + |h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|.$$

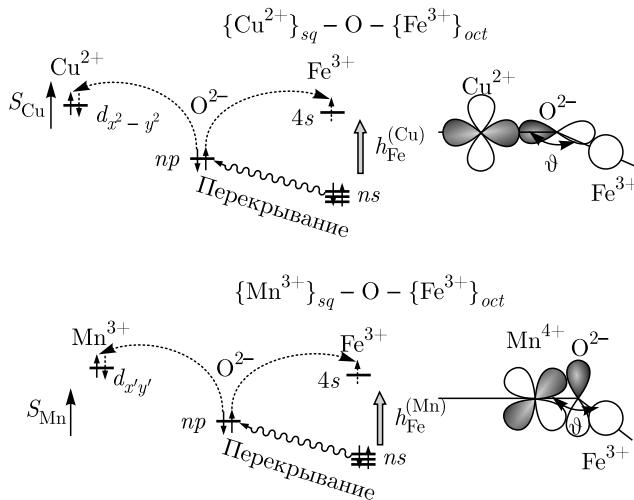


Рис. 10. Схематическое представление индуцирования сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe катионами меди $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}$ и марганца $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}$ «квадратной» подрешетки

Подстановка в данное выражение значений $\Delta H_{hf} = 11 \text{ кЭ}$ и $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} = -5 \text{ кЭ}$, дает оценку величины вклада марганцевой подрешетки $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})} = 6 \text{ кЭ}$. На первый взгляд может показаться неожиданным, что вклад $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}|$, обусловленный σ -связями орбиталей $d_{x^2-y^2}(\text{Cu})$ и $p_\sigma(\text{O})$, соизмерим по величине с соответствующим вкладом $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|$, возникающим за счет значительно более слабого π -перекрывания орбиталей $d_{xz,yz}(\text{Mn})$ и $p_\pi(\text{O})$ (рис. 10). Причиной этого может являться разная угловая зависимость этих вкладов: $h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})} \propto \cos^2 \vartheta$ и $h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})} \propto \sin^2 \vartheta$ [20]. Поскольку угол обменных связей $\{\text{Mn}/\text{Cu}\}_{sq}$ — $\{\text{Fe}\}_{oct}$ составляет $\vartheta \approx 107\text{--}109^\circ$, то, несмотря на существенное различие параметров связей $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Mn}-\text{O}$ [20], сами вклады $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Cu})}|$ и $|h_{\text{Fe}}^{(\text{Mn})}|$ оказываются близкими друг другу по величине.

Согласно правилам Канамори–Гуденафа–Андерсона (КГА) [26], магнитные взаимодействия обоих ян-теллеровских катионов Cu^{2+} и Mn^{3+} с высокоспиновыми катионами Fe^{3+} , имеющими ровно половину заполненные $3d$ -орбитали, должны носить антиферромагнитный характер. Однако наши расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что только катионы $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ образуют с катионами $\{\text{Fe}^{3+}\}_{oct}$ антиферромагнитные связи, в то время как $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$ с более сильными σ -связями $\text{Cu}-\text{O}$ выстраивают свои магнитные моменты μ_{Cu} параллельно магнитным моментам зондов μ_{Fe} (рис. 10). Причина такого, на первый взгляд, неожиданного поведения становится понятной, ес-

ли учесть межподрешеточные $\{\text{Cu}\}_{sq}$ — $\{\text{Mn}\}_{oct}$ и внутриподрешеточные $\{\text{Fe}\}_{oct}$ — $\{\text{Mn}\}_{oct}$ обменные взаимодействия. Как мы уже отмечали, проведенные ранее мессбауэровские измерения во внешнем магнитном поле легированных ^{57}Fe мanganитов $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$ [15–19] показали, что моменты μ_{Fe} выстраиваются антипараллельно намагниченности октаэдрической подрешетки марганца. На основании этих результатов мы можем предположить, что и в случае $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ магнитные моменты катионов Fe^{3+} ориентируются антипараллельно подрешетке $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$. В этом случае магнитные моменты μ_{Cu} также будут антипараллельны намагниченности октаэдрической подрешетки марганца.

3.3. Магнитные взаимодействия в системе $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Из представленной в предыдущем разделе схемы обменного взаимодействия зондовых катионов Fe^{3+} со своим магнитным окружением следует, что: (i) магнитные моменты катионов $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ имеют то же направление, что и подрешетка катионов с октаэдрическим кислородным окружением $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$; (ii) моменты μ_{Cu} антипараллельны той же подрешетке $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$; (iii) магнитные моменты ян-теллеровских катионов $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ и $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$ направлены антиферромагнитно по отношению друг к другу. Интересно, что предложенная нами взаимная ориентация магнитных моментов согласуется с результатами расчетов *ab initio* для двух крайних представителей меди-замещенных твердых растворов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [27, 28] и $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [29]. Было показано [27–29], что в соответствии с правилами КГА [26] основной вклад в ферромагнитное взаимодействие между катионами Mn^{3+} октаэдрической и квадратной подрешеток связан со спиновым переносом между наполовину заполненными $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями катионов $\{\text{Mn}^{3+}\}_{oct}$ и пустыми орбиталями той же симметрии катионов $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ (рис. 11). В то же время, сильное антиферромагнитное взаимодействие между катионами подрешеток $\{\text{Mn}^{3+}\}_{oct}$ и $\{\text{Cu}^{2+}\}_{sq}$ обусловлено спиновым переносом между наполовину заполненными $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями обоих переходных металлов (рис. 11).

Согласно результатам измерения магнитной восприимчивости исследуемых составов (рис. 1б), увеличение содержания меди приводит к росту положительной величины константы Вейсса Θ , т. е. усилиению ферромагнитных взаимодействий. Данный вы-

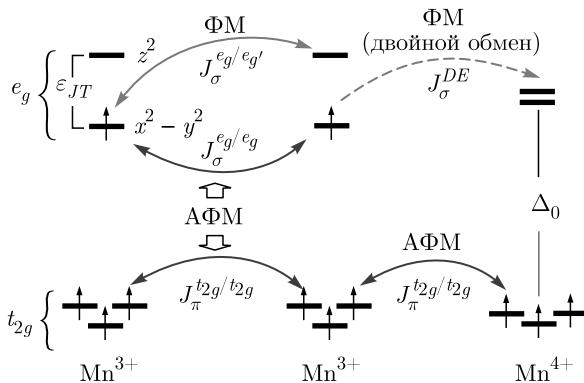


Рис. 11. Схема, поясняющая происхождение различных вкладов (ФМ — ферромагнитные и АФМ — антиферромагнитные) в обменные взаимодействия между катионами марганца в октаэдрической подрешетке

вод согласуется с отмечавшимся в наших предыдущих исследованиях [1] постепенным увеличением степени делокализации e_g -электронов в подрешетке $\{Mn^{3+}\}_{oct}$ с последующим переходом в режим быстрого электронного перескока $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ (для составов $x \leq 0.3$). Косвенным подтверждением того, что при $x \geq 0.4$ основной ферромагнитный вклад связан с включением механизма двойного обмена Зинера, является наблюдаемое нами именно для этих составов значительное понижение температуры магнитного упорядочения (рис. 5). Появление в кристалле примесных центров Fe^{3+} , способных рассеивать свободные носители заряда, может приводить к образованию областей с пониженной подвижностью электронов. Это, в свою очередь, ослабляет ферромагнитный вклад, связанный с двойным электронным обменом, проявляясь, в частности, в заметном понижении температуры магнитного упорядочения (T_C). Для составов ($x \leq 0.3$) с преимущественно локализованными зарядами Mn^{3+}/Mn^{4+} введение небольшого количества легирующих атомов ^{57}Fe не должно заметным образом ослабить обменные взаимодействия в октаэдрической подрешетке, а значит, существенно повлиять на значение T_C (рис. 5).

Наконец, следует обратить внимание на немонотонное изменение с составом температуры магнитного упорядочения мanganитов (рис. 5). Мы предполагаем, что одной из основных причин такой немонотонной зависимости $T_C = f(x)$ является конкуренция различных по знаку и величине вкладов в обменные взаимодействия между разновалентными катионами марганца октаэдрической подрешетки.

Прежде всего отметим, что при гетеровалентном замещении $Cu^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$ в октаэдрической под-

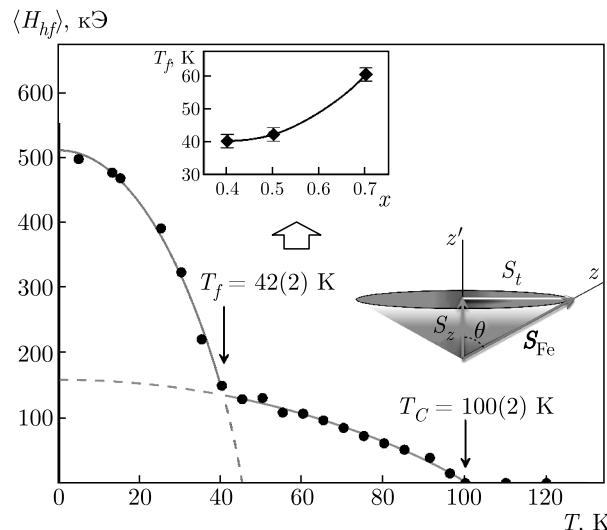


Рис. 12. Температурная зависимость среднего значения сверхтонкого поля $\langle H_{hf} \rangle$ на ядрах ^{57}Fe в манганите $CaCu_0.5Mn_{6.46-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$. На вставке вверху показано изменение температуры T_f при увеличении содержания меди в образцах $CaCu_xMn_{6.96-x}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$. Вставка справа схематично демонстрирует вклад поперечной (S_t) и продольной (S_z) составляющих электронного спина (S_{Fe}) катионов Fe^{3+} (z — ось квантования). При $T < T_f$ (красная область) происходит «замораживание» составляющей $S_t(t)$ и $H_{hf} \propto S_{Fe}$; при $T > T_f$ (зеленая область) — быстрая прецессия составляющей $\langle S_t(t) \rangle = 0$, следовательно, $H_{hf}(T) \propto S_z(T)$

решетке образуется эквивалентное количество катионов Mn^{4+} . Увеличение же концентрации ионов Mn^{4+} приводит к росту числа обменных связей $Mn^{3+}(\uparrow)-O-Mn^{4+}(\uparrow)$, в которых ферромагнитный (ФМ) обмен ($J_\sigma^{e_g/e_g'}$) реализуется за счет перекрывания пустых $e_g(d_{x^2-y^2}/d_z)$ -орбиталей и наполовину заполненных $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей соответственно катионов Mn^{4+} и Mn^{3+} (рис. 11). Ферромагнитный вклад конкурирует с сильным антиферромагнитным (АФМ) обменом ($J_\pi^{t_{2g}/t_{2g}}$) с участием наполовину заполненных t_{2g} -орбиталей катионов Mn^{4+} и Mn^{3+} (рис. 11). Видимо, для составов $x \leq 0.3$ преобладает АФМ-вклад, влияние которого ослабевает по мере увеличения содержания меди, что проявляется в виде уменьшения T_C (рис. 5). Как уже отмечалось, увеличение T_C для образцов составов $0.4 \leq x \leq 1$ обусловлено включением механизма двойного обмена Зинера (J_σ^{DE}), влияние которого заметно усиливается при увеличении степени делокализации e_g -электронов катионов Mn^{3+} (уменьшение энергии янтаревского расщепления ε_{JT} (рис. 11); см. детали в работе [1]).

В заключение отметим, что для составов манганитов ($0.5 \leq x \leq 0.7$) с наиболее высокими значениями параметров фрустрации $f = \Theta/T_C$ (табл. 1) на температурных зависимостях среднего сверхтонкого поля $\langle H_{hf}(T) \rangle$ на ядрах ^{57}Fe отчетливо виден характерный излом при $T_f < T_C$ (рис. 12). При увеличении содержания меди значение точки T_f смещается в область более высоких температур (верхняя вставка на рис. 12). Ранее подобные зависимости наблюдались для фрустрированных магнитных систем, проявляющих свойства «возвратных» спиновых стекол (*reentrant spin-glass*) [30–34]. В цитируемых работах было высказано предположение, что переход в область температур $T < T_f$ обусловлен «замораживанием» поперечной составляющей (S_t) электронного спина катионов Fe^{3+} (\mathbf{S}_{Fe}) (правая вставка на рис. 12), что приводит к более резкому возрастанию экспериментальной зависимости $\langle H_{hf}(T) \rangle$ при понижении температуры измерения [30–34]. Следует, однако, отметить, что вопрос о том, в какой степени данная модель применима для зондовых атомов ^{57}Fe в $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ требует дальнейшего более всестороннего экспериментального подтверждения и детального анализа.

4. ВЫВОДЫ

Проведено исследование магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в системе твердых растворов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{6.96-x}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$). На основании сравнительного анализа результатов магнитных измерений и данных мессбауэровских спектров были определены температуры ($T_{N,C}$) перехода образцов в магнитоупорядоченное состояние, а также константы Вейссса (Θ). Для всей исследуемой серии составов увеличение содержания меди приводит к росту положительной величины Θ , т. е. к усилению ферромагнитных взаимодействий. Напротив, изменение $T_{N,C} = f(x)$ демонстрирует немонотонный характер. Для первой группы составов ($0 \leq x \leq 0.3$) происходит уменьшение, а для второй группы ($0.4 \leq x \leq 1$) — увеличение значений T_C по мере увеличения содержания меди. Показано, что причина такого немонотонного изменения T_C может быть связана с конкуренцией различных по знаку вкладов в обменные взаимодействия между разновалентными катионами марганца в октаэдрической подрешетке. Полуколичественный анализ значений парциальных вкладов в величину сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe от катионов Mn^{3+} и Cu^{2+} позволил установить, что

магнитные моменты μ_{Mn} катионов $\{\text{Mn}^{3+}\}_{sq}$ имеют то же направление, что и моменты катионов $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$ с октаэдрическим кислородным окружением; магнитные моменты μ_{Cu} антипараллельны моментам катионов $\{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}\}_{oct}$. Полученные данные показывают, что из-за различия электронного строения ян-теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} , а также геометрических параметров связей $\{\text{Cu}, \text{Mn}\}_{sq}-\text{O}-\{\text{Mn}\}_{oct}$, взаимодействие между различными подрешетками имеет неоднородный и, возможно, фрустрированный характер.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-33-20214). Магнитные измерения образцов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-02-00015-а) и Российского научного фонда (грант №19-42-02010). Работа частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Закона Правительства РФ № 211 (договоры №№02.A03.21.0006, 02.A03.21.0011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Глазкова, В. С. Русаков, А. В. Соболев и др., ЖЭТФ **156**, 1115 (2019).
2. А. Н. Васильев, О. С. Волкова, ФНТ **33**, 1181 (2007).
3. W. Sławinski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and M. Bieringer, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 186001 (2010).
4. J. Sánchez-Benítez, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope et al., Chem. Mater. **15**, 2193 (2003).
5. O. Volkova, E. Goodilin, A. Vasiliev et al., Письма в ЖЭТФ **82**, 724 (2005).
6. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
7. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1622**, 40 (2014).
8. I. O. Troyanchuk, L. A. Bashkirov, L. V. Balyko et al., Phys. Stat. Sol. (A) **89**, 601 (1985).
9. W. Yi, Y. Kumagai, N. A. Spaldin et al., Inorg. Chem. **53**, 9800 (2014).
10. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina et al., Phys. Rev. B **76**, 214407 (2007).

11. W. Yi, A. J. Princep, Y. Guo et al., Inorg. Chem. **54**, 8012 (2015).
12. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya et al., Dalton Trans. **44**, 10785 (2015).
13. V. Jaccarino, L. R. Walker, and G. K. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **13**, 752 (1964).
14. R. Przeniosło, I. Sosnowska, E. Suard, and T. Hansen, Appl. Phys. A **74** [Suppl.], S1731 (2002).
15. A. Tkachuk, K. Rogacki, D. E. Brown et al., Phys. Rev. B **57**, 8509 (1998).
16. B. Hannoyer, G. Marest, J. M. Greeneche et al., Phys. Rev. B **61**, 9613 (2000).
17. M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin et al., J. Appl. Phys. **81**, 5770 (1997).
18. F. Studer, N. Nguyen, O. Toulemonde, and A. Duocouret, Int. J. Inorg. Mater. **2**, 671 (2000).
19. A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias et al., Phys. Rev. B **59**, 1263 (1999).
20. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, G. Demazeau et al., Phys. Rev. B **85**, 024406 (2012).
21. A. V. Sobolev, I. A. Presnyakov, V. S. Rusakov et al., Izv. Akad. Nauk: Ser. Fiz. **69**, 1514 (2005).
22. A. V. Sobolev, I. A. Presnyakov, K. V. Pokholok et al., Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **71**, 1314 (2007).
23. J. K. Lees and P. A. Flinn, J. Chem. Phys. **48**, 882 (1968).
24. R. E. Watson, Phys. Rev. **111**, 1108 (1958).
25. E. Clementi, IBM J. Res. Develop. **9**, 2 (1965).
26. D. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge (2014).
27. X. Z. Lu, M.-H. Whangbo, S. Dong et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 187204 (2012).
28. N. J. Perks, R. D. Johnson, C. Martin et al., Nat. Commun. **3**, 1277 (2012).
29. R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **65**, 014415 (2001).
30. M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, R. A. Brand, and W. Keune, Phys. Rev. B **33**, 7833 (1986).
31. S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst et al., Phys. Rev. B **87**, 220403(R) (2013).
32. A. Kuprin, D. Wiarda, and D. H. Ryan, Phys. Rev. B **61**, 1267 (2000).
33. R. A. Brand, J. Lauer, and W. Keune, Phys. Rev. B **31**, 1630 (1985).
34. T. Sato, T. Ando, T. Ogawa et al., Phys. Rev. B **64**, 184432 (2001).