

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАЛИЯ

© 2023 г. Н. И. Стеблевская<sup>а</sup>, \*, А. М. Зиятдинов<sup>а</sup>, М. В. Белобелецкая<sup>а</sup>, Н. С. Саенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

\*e-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 27.07.2023 г.

Экстракционно-пиролитическим методом получены при низкой температуре допированные ионом калия манганиты  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0.0, 0.1, 0.15$ . Соединения изучены методами рентгенофазового анализа, электронного парамагнитного и ферромагнитного резонанса. Рассчитаны параметры элементарной ячейки образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ . По данным магнитной резонансной спектроскопии, в  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  имеет место фазовое расслоение на парамагнитную и ферромагнитную фазы. Доля последней увеличивается при понижении температуры. Температура перехода из парамагнитной в ферромагнитную фазу (температура Кюри,  $T_C$ )  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  составляет  $-17.4, -13.7$  и  $-4.8^\circ\text{C}$  при  $x = 0.0, 0.1, 0.15$  соответственно. Высказано мнение, что причиной симбатного изменения  $T_C$  и концентрации иона калия в  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  является изменение содержания в манганитах ферромагнитных пар  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ .

**Ключевые слова:** экстракционно-пиролитический метод, манганиты лантана, допирование калием, ферромагнетизм, магнитный резонанс

DOI: 10.31857/S0044457X23601013, EDN: URYJWW

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сложным оксидам с перовскитной структурой обусловлен сочетанием химической устойчивости и стабильности материалов на их основе с интересными в практическом отношении электрическими, диэлектрическими, сегнетоэлектрическими, магнитными и другими свойствами. Открытие колоссального магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта у перовскитных оксидов марганца  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (Ln – редкоземельные элементы, А – щелочные или щелочноземельные металлы) привело к значительному увеличению числа работ по синтезу и исследованию свойств этих соединений [1–21]. Электронные и магнитные свойства манганитов весьма разнообразны и чувствительны к химическому составу и степени допирования соединений. Например, в зависимости от концентрации легирующего элемента в них возможны переходы между различными магнитоупорядоченными состояниями [1, 16]. Помимо этого, в результате допирования с равновалентным замещением при некоторых значениях  $x$  в манганитах формируется упорядоченная структура  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , тесно связанная с наличием избыточного кислорода [6, 10]. Причиной многих явлений в манганитах является сильное взаимодействие электронной, спино-

вой и атомной подсистем, что позволяет, воздействуя на одну из этих подсистем, изменять состояние другой. Например, воздействуя на магнитное состояние манганита, можно инициировать в нем ферроэлектричество [1, 2, 4–6, 12].

Несмотря на интенсивное изучение манганитов лантаноидов, ряд аспектов их строения и свойств остаются невыясненными. Ситуация усложняется тем, что многие их физические свойства существенно зависят от использованного метода и условий синтеза. Так, в обзоре [21] показано, что методы и режимы синтеза оказывают решающее влияние на размер, морфологию и степень агломерации образующихся мультиферроиков, что, в свою очередь, определяет их функциональные характеристики. Сочетание разнообразных факторов, влияющих на свойства допированных манганитов лантаноидов, делает актуальным исследование по выявлению корреляций между составом, степенями порядка в кристаллических структурах, соотношением валентных состояний марганца и физическими свойствами.

Допированные манганиты лантана получают методом твердофазного синтеза [3–5], а в последнее время – золь-гель методом [1, 2, 15]. В общем случае при твердофазном синтезе тщательно измельченную и перемешанную смесь соответствующей

ющих оксидов лантана и допирующего элемента, взятых в стехиометрическом соотношении, спекают на воздухе при температуре 1100–1200°C в течение 15–20 ч с последующим постепенным охлаждением. Для улучшения гомогенности продуктов отжиг проводят в несколько этапов с промежуточным измельчением после каждой стадии. При получении манганитов золь-гель методом к водным растворам солей (как правило, нитратов) лантана и допирующего элемента добавляют органические кислоты (например, лимонную или винную), а в качестве поверхностно-активного вещества – этиленгликоль. Раствор перемешивают в течение 1–2 ч с последующим нагреванием для удаления растворителя. Полученный гель прокаливают при 200°C до получения порошка, который дополнительно измельчают и далее прокаливают при температуре 700–1000°C. Для получения ряда функциональных материалов предложен экстракционно-пиролитический (ЭП) метод, позволяющий получать конечные продукты при сравнительно низких температурах и времени отжига прекурсоров [22, 23]. ЭП-метод позволяет с большой точностью вводить в состав базовых соединений легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов. Каждый из методов имеет свои преимущества и недостатки. С учетом сведений о варьировании физико-химических свойств мультиферроиков в зависимости от способа их получения востребованными остаются разработка и модификация конкретных экономичных методик допированных манганитов лантана и исследование их физико-химических характеристик.

В данной работе представлены результаты синтеза экстракционно-пиролитическим методом образцов допированного ионами калия манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  и изучения их магнитных характеристик методами электронного парамагнитного и ферромагнитного резонанса (ЭМР).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов манганитов лантана  $\text{LaMnO}_3$ , в том числе допированных ионами  $\text{K}^+$ , предварительно получали насыщенные экстракты лантана и марганца. Ранее при синтезе  $\text{LaMnO}_3$  ЭП-методом насыщенные экстракты лантана получали экстракцией лантана из водных нитратных растворов смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1.10-фенантролина в бензоле [23, 24]. В настоящей работе использовали экстракцию из водных ацетатных растворов, содержащих  $7.9 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{La}^{3+}$ , бензольным раствором 0.9 моль/л дибензоилметана. Так, два реагента – ацетилацетон и 1.10-фенантролин – заменены на один дибензоилметан, который к тому же является более доступным, чем, в

частности, 1.10-фенантролин. Необходимое для получения насыщенных лантаном органических фаз pH водной фазы доводили до 6.0–7.0 добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Насыщенные органические фазы марганца получали экстракцией из водных хлоридных растворов, содержащих  $1.8 \times 10^{-3}$  моль/л марганца, бензольным раствором 0.08 моль/л триоктиламина. Состав водных фаз контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическим методами. Насыщенные экстракты марганца ( $1.1 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Mn}^{2+}$ ) и лантана ( $7.1 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{La}^{3+}$ ) смешивали в таких объемах, чтобы молярное соотношение  $\text{Mn}^{2+} : \text{La}^{3+}$  в смешанном экстракте составляло 1 : 1. К полученному раствору прибавляли свежеприготовленный раствор олеата калия в бензоле в необходимых соотношениях до образования гомогенного раствора, который упаривали при 60–80°C, и подвергали прекурсор пиролизу при температуре 700°C в муфельной печи в течение 1 ч. Рентгенограммы образцов пиролиза экстрактов регистрировали на дифрактометре ДРОН-2.0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Параметры элементарных ячеек синтезированных манганитов лантана определяли с использованием параметров соединения  $\text{La}_{0.95}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_3$  (PDF, № 01-088-0125). Спектры ЭМР образцов записывали на приборе JES-X330 (Jeol, Япония) в X-диапазоне частот. Мощность микроволнового поля при записи спектров составляла 1 мВт, магнитное поле ( $B$ ) разворачивали в диапазоне 0–1000 мТл и модулировали с частотой 100 кГц. Температурно-зависящие измерения проводили в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры ES-13060 DVT5 (Jeol, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошковые образцы полученных экстракционно-пиролитическим методом манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.0; 0.1; 0.15$ ), согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), являются однофазными, кристаллизующимися в структуре ромбоэдрически искаженного перовскита (пр. гр.  $R\bar{3}c$ :  $H(167)$ ,  $a = 5.491 \text{ \AA}$ ;  $b = 5.491 \text{ \AA}$ ;  $c = 13.308 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $Z = 6$ ). При добавлении в состав манганита лантана  $\text{LaMnO}_3$  ионов  $\text{K}^+$  и увеличении его содержания параметры элементарной ячейки  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  изменяются (табл. 1). Как уже отмечалось выше, ранее нами были синтезированы тем же ЭП-методом подобные манганиты с использованием в качестве прекурсоров экстрактов с ацетилацетоном и 1.10-фенантролином [23]. Следует отметить, что замена в данной работе ранее используемых в [23] реагентов ацетилацетона и 1.10-фенантролина на дибензоилметан не повлияла на характер изменения пара-

метров элементарной ячейки соединений  $La_{1-x}K_xMnO_3$ , полученных во время отжига прекурсоров при температуре 700°C в течение 1 ч. Параметры элементарной ячейки полученных образцов манганитов  $La_{1-x}K_xMnO_3$  одного и того же состава идентичны параметрам манганитов, полученных нами в работе [23] и рассчитанных по методу Ритвельда. Другое изменение параметров элементарной ячейки наблюдается у допированных манганитов  $La_{1-x}K_xMnO_3$ , полученных в работе [25] при температуре обжига прекурсоров 1000°C в течение 30 ч. Известно также [4, 26], что повышение температуры или увеличение времени отжига прекурсоров влияет на изменение кислородной нестехиометрии.

В исходном стехиометрическом соединении  $LaMnO_3$ , используемом для допирования ионами калия, в вершинах кубической ячейки находятся ионы  $Mn^{3+}$ , а в центре – ион  $La^{3+}$  [27]. Каждый ион  $Mn^{3+}$  в окружении атомов кислорода образует локальный октаэдр  $MnO_6$ . Нейтронографические исследования показали [10], что магнитная структура  $LaMnO_3$  представлена антиферромагнитной решеткой, состоящей из ферромагнитных слоев ионов марганца, а чередующиеся плоскости имеют противоположные ориентации спинов. Объемное стехиометрическое соединение  $LaMnO_3$  характеризуется коллинеарным антиферромагнитным состоянием с температурой Нееля  $T_N \sim 140$  К [8]. Обнаруженное в работе [23] при изучении температурной зависимости намагниченности образца манганита  $LaMnO_3$  смещение петли гистерезиса при температуре 3 К в сторону отрицательных полей указывает на наличие обменного взаимодействия типа ферро/антиферромагнетик. Кроме того, образец манганита  $LaMnO_3$  характеризуется определенной коэрцитивной силой уже при температуре 300 К, что свидетельствует о наличии слабых ферромагнитных свойств [23].

Замещение одно- или двухвалентными металлами в “лантановой” или “марганцевой” подрешетках приводит к нивелированию эффекта Яна–Теллера, и манганит становится ферромагнитным [1, 2, 4, 28, 29]. Наблюдаемые при этом магнитные характеристики объясняют изменением параметров кристаллической решетки, появлением межзольных дефектов, а также ферромагнитных пар  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  [4, 9, 10, 26].

На рис. 2 представлены спектры ЭМР (первые производные поглощения энергии микроволнового поля по магнитному полю) исходного  $LaMnO_3$  и его допированных калием образцов при разных температурах. Во всех образцах при высоких температурах форма линии близка к лоренцевой. При понижении температуры формы рассматриваемых линий трансформируются, причем таким образом, что их аппроксимации линией лоренцевой

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки образцов  $La_{1-x}K_xMnO_3$

x	A	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	wRp, %
	Å		град			
0	5.491(2)	13.308(3)	90	90	120	5.62
0.1	5.489(2)	13.332(3)	90	90	120	4.53
0.15	5.488(2)	13.358(3)	90	90	120	3.81

формы становятся все менее приемлемыми. При понижении температуры интегральная интенсивность резонанса (рис. 3а) и эффективное значение его g-фактора, определенное по значению магнитного поля в точке пересечения контура резонанса с нулевой линией (рис. 3б), плавно увеличиваются. Увеличение при понижении температуры межпиковой ширины ( $\Delta B$ ) линии становится заметно ниже ~25°C (рис. 3в). При низких температурах имеет место малое, но надежно фиксируемое поглощение микроволновой мощности при нулевом значении магнитного поля (рис. 2), что является характерным признаком спектров ЭМР ферромагнитных материалов и объясняется наличием у них остаточной намагниченности [30, 31]. При повышении температуры все вышеописанные изменения линий повторяются в обратной последовательности, но с температурным гистерезисом ~2°C.

Квазилоренцевые формы резонансных линий манганитов  $La_{1-x}K_xMnO_3$  при высоких температурах свидетельствуют в пользу их наблюдения преимущественно в парамагнитной области. С другой стороны, наблюдение при понижении температуры уширения линий в 6–11 раз (рис. 3в), увеличение при этом эффективных значений g-факторов резонансов (рис. 3б) и трансформация форм линий к виду (рис. 2), характерному для формы линии ферромагнитного резонанса [30], а также наличие при низких температурах поглощения микроволновой мощности при нулевом значении внешнего магнитного поля (рис. 2), рассматриваемые вместе, указывают на присутствие в образцах кластеров ферромагнитной фазы, доля которых при понижении температуры увеличивается. Температуры переходов соединений  $La_{1-x}K_xMnO_3$  в ферромагнитную фазу (температуры Кюри,  $T_C$ ), определенные одним из общепринятых методов по температуре, при которой продолжение прямолинейного участка температурной зависимости обратной интегральной интенсивности резонанса  $1/I$  пересекает ось абсцисс (рис. 4), равны –17.4, –13.7 и –4.8°C для  $x = 0.0, 0.1, 0.15$  соответственно. Отметим, что в некоторых работах  $T_C$  определяют по температуре, ниже которой ширина резонансной линии начинает расти [32]. Однако точность определения  $T_C$  таким способом в не-

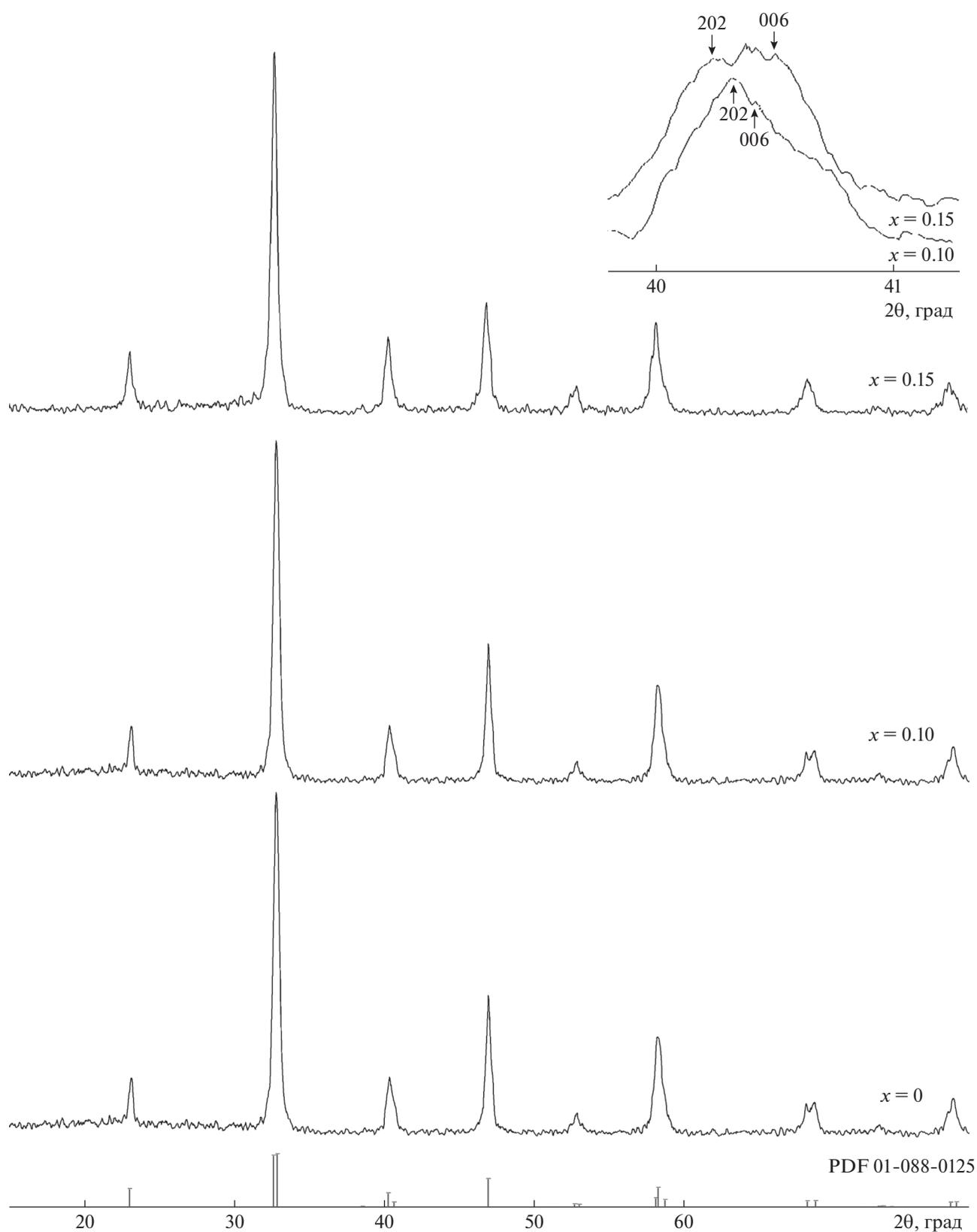


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.15$ ), полученных ЭП-методом.

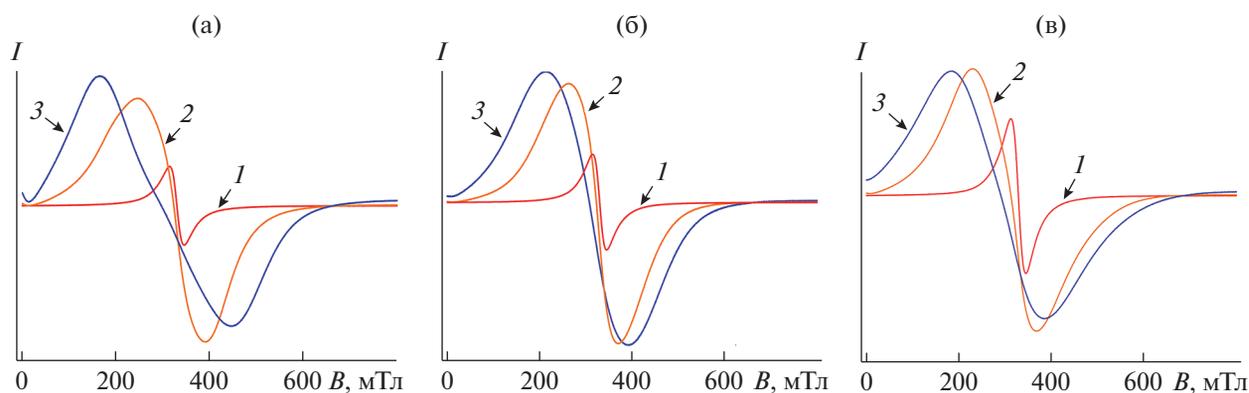


Рис. 2. Спектры ЭМР  $\text{LaMnO}_3$  (а),  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$  (б) и  $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$  (в) при разных температурах. Спектры 1, 2 и 3 записаны при +20, -80 и -160°C соответственно.

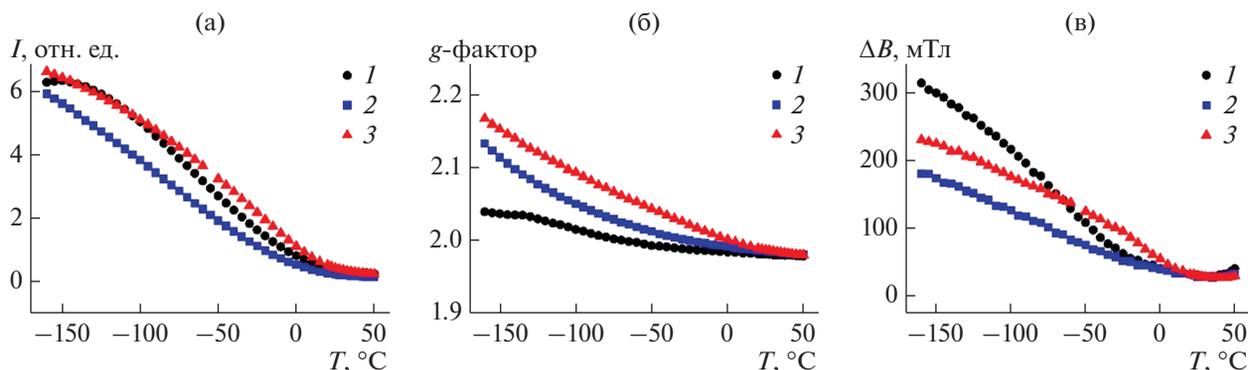


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности (а), эффективного значения  $g$ -фактора (б) и ширины (в) линии ЭМР соединения  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  от температуры. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют  $x = 0.0, 0.1$  и  $0.15$ .

сколько раз хуже точности процедуры, использованной нами выше для этой цели.

Следует отметить, что приводимые в литературе температуры фазовых переходов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  из парамагнитной в ферромагнитную фазу заметно зависят от методов синтеза и исследований, а также от выбранной процедуры определения температуры перехода. Например, в  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ , полученном пирофорным методом (pyrophoric method), значение  $T_C$ , определенное на основании данных магнитокалорических исследований по минимуму производной магнитной восприимчивости  $\chi$  по температуре ( $\delta\chi/\delta T$ ), оказалось равным +14°C [30]. Для этого же соединения, но полученного методом мгновенного сжигания (by flash combustion method), значение  $T_C$ , определенное из температурной зависимости ширины линии ЭМР, равно  $2 \pm 5^\circ\text{C}$  [31]. В литературе также отмечено [31], что значение  $T_C$ , определенное методом ЭМР, систематически выше его значения, определенного с помощью магнитометрии.

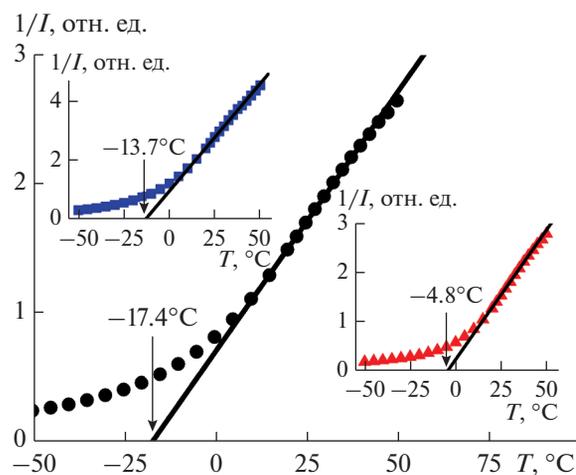


Рис. 4. Зависимость обратной интенсивности ( $1/I$ ) линии ЭМР  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  от температуры. Основной график, графики в верхней и нижней врезках соответствуют  $x = 0.0, 0.1, 0.15$ . Стрелки указывают температуру фазового перехода в ферромагнитную фазу ( $T_C$ ).

Важной особенностью допированных манганитов является возможность индуцирования в них ферромагнетизма за счет катионных замещений в различных позициях исходного соединения. Дефекты решетки и примесные ионы способствуют превращению некоторого числа ионов  $Mn^{3+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S = 2$ ) в ионы  $Mn^{4+}$  с электронной конфигурацией  $t_{2g}^3$  ( $S = 3/2$ ), связанных друг с другом через анион кислорода  $O^{2-}$  двойным ферромагнитным обменным взаимодействием [9, 10]. Указанные пары ниже некоторой температуры  $T_G$  (температуры Гриффитса [11, 12]) объединяются в проводящие наноразмерные ферромагнитные кластеры (ферроны). Ниже  $T_G$  (в фазе Гриффитса) вещество представляет собой антиферромагнетик, содержащий ферроны [11–14]. При  $T_C < T_G$  последние объединяются в бесконечную проводящую ферромагнитную перколяционную структуру, содержащую непроводящие антиферромагнитные области [11, 12].

В рамках вышеизложенных представлений о природе магнитных состояний допированных ионом калия манганитов лантана  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.15$ ) изменение параметров и формы резонансной линии при стремлении к  $T_C$  со стороны больших значений температуры можно объяснить увеличением при этом доли вклада в резонанс ферронов в фазе Гриффитса.

Само появление ферронов в допированных калием образцах  $LnMnO_3$  обусловлено дисбалансом заряда, возникающим при замещении трехвалентного иона  $La^{3+}$  одновалентным ионом  $K^+$ . Зарядовая компенсация при этом достигается за счет превращения некоторой части ионов  $Mn^{3+}$  в ионы  $Mn^{4+}$  [9, 10]. Очевидно, что при большем уровне легирования образца в нем будет больше ионов  $Mn^{4+}$ , а значит, будет больше и ферромагнитных пар  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , служащих материалом для формирования ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса. Именно этой тенденцией можно объяснить увеличение  $T_C$  при повышении концентрации калия в  $La_{1-x}K_xMnO_3$ .

Ранее в работе [23] был изучен характер полевых и температурных зависимостей намагниченности исходного манганита  $LaMnO_3$  и его допированных соединений  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.185$ ), полученных методом ЭП. В частности, было выявлено, что температурные зависимости намагниченности  $LaMnO_3$ , охлажденного в нулевом и в ненулевом поле, имеют вид, характерный для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства. При повышении концентрации калия коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца увеличиваются. Согласно данным исследований температурных зависимостей намагниченности соединений  $La_{1-x}K_xMnO_3$ , все

они в интервале 2–300 К являются ферромагнитными. Значение температуры Кюри этих образцов тем выше, чем больше калия содержится в образце. Из вышеперечисленных данных исследований соединений  $La_{1-x}K_xMnO_3$  магнитометрическими методами видно, что они хорошо коррелируют с приведенными в статье результатами исследований этих соединений методами магнитной резонансной спектроскопии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Допированные ионом калия манганиты  $La_{1-x}K_xMnO_3$ , где  $x = 0.0, 0.1, 0.15$ , синтезированы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Добавление в  $LaMnO_3$  ионов  $K^+$  и увеличение его содержания приводят к изменению параметров элементарной ячейки  $La_{1-x}K_xMnO_3$ .

Форма линии ЭМР во всех манганитах  $La_{1-x}K_xMnO_3$  при высоких температурах близка к лоренцевой, что указывает на преобладающий вклад в резонанс парамагнитных частиц. Характер изменений при понижении температуры эффективного значения  $g$ -фактора, ширины и формы резонансной линии указывает на наличие в высокотемпературной фазе образцов ферромагнитных кластеров, доля которых увеличивается при охлаждении образцов. Температура перехода  $La_{1-x}K_xMnO_3$  из парамагнитной фазы, содержащей ферромагнитные кластеры (из фазы Гриффитса), в ферромагнитную выше в образце, содержащем больше ионов калия, и равна  $-17.4, -13.7$  и  $-4.8^\circ\text{C}$  соответственно для  $x = 0.0, 0.1, 0.15$ .

Присутствие ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса  $La_{1-x}K_xMnO_3$  обусловлено дисбалансом заряда, возникающим при замещении трехвалентного иона  $La^{3+}$  одновалентным ионом  $K^+$ , и переходом некоторого количества ионов  $Mn^{3+}$  в ионы  $Mn^{4+}$  [9, 10]. В рамках этих представлений, выявленное симбатное изменение температуры Кюри и концентрации калия в  $La_{1-x}K_xMnO_3$  можно рассматривать как результат влияния примесного иона на концентрацию ферромагнитных пар  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ , являющихся строительными блоками ферромагнитных кластеров в фазе Гриффитса.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (проекты № FWFN(0205)-2022-0001 и FWFN(0205)-2022-0003).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan X., Li H., Jin Sh. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 13. P. 18931.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.235>
2. Sharma N.D., Sharma S., Choudhary N. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 11. P. 13637.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.004>
3. Hur N., Paek S., Shama P.A. et al. // *Nature.* 2004. V. 429. P. 392.
4. Shivakumara C., Bellakki M.B. // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 4. P. 443.
5. Shaikh M.W., Varshney D. // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 134. P. 886.
6. Гончарь Л.Э. // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. № 5. С. 841.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.05.47577.24F>
7. Pchelina D.I., Sedykh V.D., Chistyakova N.I. et al. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2021. V. 159. P. 110268.  
<https://doi.org/10.26201/ISSP.2020/FKS-2.330>
8. Markovich V., Jung G., Fita I. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 185001.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185001>
9. Zener C. // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. № 3. P. 403.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
10. Coey J.M.D., Viret M., Molnár S. // *Adv. Phys.* 1999. V. 48. P. 167.  
<https://doi.org/10.1080/000187399243455>
11. Griffiths R.B. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V. 23. № 1. P. 17.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.17>
12. Ying Y., Eom T.W., Dai N.V. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. № 1. P. 94.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.036>
13. Deisenhofer J., Braak D., von Nidda K.H.-A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. № 25. P. 257202.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.257202>
14. Eremina R.M., Yatsyk J.V., Mukovskii Ya.M. et al. // *JETP Lett.* 2007. V. 85. № 1. P. 51.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364007010109>
15. Буханько Ф.Н., Буханько А.Ф. // *Физика твердого тела.* 2022. Т. 64. № 7. С. 798.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52564.304>
16. Патрин Г.С., Матаев М.М., Сейтбекова К.Ж. и др. // *Физика твердого тела.* 2020. Т. 62. № 8. С. 1204.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49602.089>
17. Николаенко Ю.М., Эфрос Н.Б., Федюк Д.О. и др. // *Физика твердого тела.* 2022. Т. 64. № 7. С. 794.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52563.236>
18. Повзнер А.А., Волков А.Г., Лопатко Э.И. и др. // *Физика твердого тела.* 2023. Т. 65. № 4. С. 545.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.04.55289.528>
19. Федорова А.В., Чежина Н.В., Пономарева Е.А. и др. // *Журн. общей химии.* 2023. Т. 93. № 1. С. 135.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23010158>
20. Федорова А.В., Чежина Н.В., Шиловских В.В. // *Журн. общей химии.* 2023. Т. 93. № 1. С. 139.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X2301016X>
21. Mittova Ya., Perov N.S., Tomina E.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 13. P. 1340.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
22. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б. Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. 348 с.
23. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Ткаченко И.А. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 7. С. 920.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070199>
24. Steblevskaya N.I. // *Theor. Found. Chem. Engineering.* 2022. V. 56. № 5. P. 905.  
<https://doi.org/10.1134/S0040579522050165>
25. Камиллов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б. и др. // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. № 4. С. 735.
26. Чукалкин Ю.Г., Теплых А.Е. // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. № 12. С. 2310.
27. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // *Успехи физ. наук.* 2001. Т. 172. № 2. С. 121.
28. Dabrowski B., Rogacki K., Xiong X. et al. // *Phys. Rev.* 1988. V. 70. № 4. P. 5716.
29. Awana V.P.S., Schimit E., Gmelin E. et al. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 4. P. 5034.
30. Guskos N., Zolnierkiewicz G., Guskos A. et al. // *Nanotechnology in the Security Systems. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* Dordrecht: Springer, 2015.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-017-9005-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9005-5_4)
31. Castel V., Youssef J.B., Brosseau C. // *J. Nanomaterials.* 2007. V. 2007. P. 27437.  
<https://doi.org/10.1155/2007/27437>
32. Bouzid S.A., Galca A.C., Sajjeddine M. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 839. P. 155546.
33. Das S., Dey T.K. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 440. P. 30.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.051>