

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ГАЛЛИЯ, ЖЕЛЕЗА И ХРОМА

И. О. Троянчук^{a,}, М. В. Бушинский^a, Н. В. Терешко^a,
В. М. Добрянский^b, В. Сиколенко^{c,d}, Д. М. Тоббенс^{d,**}*

^a ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
220072, Минск, Беларусь

^b Белорусский государственный аграрный технический университет
220023, Минск, Беларусь

^c Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Московская обл., Россия

^d Helmholtz Center Berlin
14109, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 23 сентября 2014 г.

Проведено исследование намагниченности и кристаллической структуры систем $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}; x \leq 0.3$). Показано, что замещение марганца на галлий и хром ведет к фазовому расслоению на антиферромагнитную и ферромагнитную фазы, тогда как замещение на железо стабилизирует состояние типа спинового стекла. Ферромагнитная фаза в хром-замещенных составах намного стабильнее, чем в случае замещения на ионы железа либо диамагнитные ионы галлия. Магнитные свойства объясняются в рамках модели сверхобменных взаимодействий и локализации большинства e_g -электронов марганца. Стабилизация ферромагнетизма в хром-замещенных составах может быть обусловлена тем, что положительный и отрицательный вклады в сверхобменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Cr^{3+} близки по величине, однако антиферромагнитная часть обмена доминирует. Кроме того, часть ионов хрома находится в четырехвалентном состоянии, что поддерживает режим оптимального допирования.

DOI: 10.7868/S0044451015050110

1. ВВЕДЕНИЕ

В манганитах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln — лантаноид, A — щелочноземельный ион) магнитные свойства и электропроводность коррелируют друг с другом [1–3]. Ферромагнитное упорядочение, возникающее при появлении разновалентных ионов марганца, может привести к металлической проводимости ниже температуры Кюри. Ферромагнетизм манганитов традиционно объясняется в модели двойного обмена, предложенной К. Зинером в 1951 г. [1]. В этой модели ферромагнетизм обусловлен свободным перемещением носителей заряда между разно-

валентными ионами марганца. При этом предполагается, что сверхобменные взаимодействия в основном антиферромагнитны и не дают существенного вклада в ферромагнитную часть обмена [2]. Однако обнаружено, что ферромагнитное состояние может возникнуть в манганитах без эффекта смешанной валентности ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} [4–10]. Например, базовое соединение LaMnO_3 выше температуры перехода орбитальный порядок–беспорядок (вблизи $T = 750$ К) ведет себя по магнитным свойствам как ферромагнетик с аппроксимированной константой Вейса при $T = 160$ К [4]. Это означает, что орбитальное разупорядочение может привести к смене от антиферромагнитных к ферромагнитным обменным взаимодействиям. Установлено, что дальний ферромагнитный порядок возникает в системах $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ и $\text{LaMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ при $x > 0.15$ без

*E-mail: troyan@physics.by

**D. M. Többens

наличия ионов Mn^{4+} [5–8]. Диэлектрическое ферромагнитное состояние было обнаружено в манганитах $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$, в которых ионы разновалентного марганца также отсутствуют [10–12]. Согласно работам [11,12] переходу от антиферромагнитного к ферромагнитному состоянию в манганитах способствуют снятие кооперативного орбитального упорядочения и большая величина ковалентной составляющей химической связи. Температура Кюри оптимально допированных манганитов, вычисленная исходя из теории двойного обмена, оказалась значительно меньше определенной экспериментально [13]. Поэтому ситуация с природой магнитных взаимодействий в манганитах остается неясной несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию магнитных взаимодействий.

С целью изучения механизма обменных взаимодействий в манганитах мы провели сравнительное исследование магнитных свойств составов, в которых ионы марганца замещены на парамагнитные ионы железа и хрома, а также на диамагнитные ионы галлия. Предыдущие исследования показали, что эти замещения ведут к постепенному разрушению ферромагнитного состояния, что было интерпретировано в рамках ослабления двойного обмена [14–20]. Согласно результатам работ [14–20] ионы железа и хрома входят в решетку манганитов в трехвалентном состоянии, хотя в перовскитах могут принимать четырехвалентное состояние. Ионы галлия могут находиться только в трехвалентном состоянии. Поэтому, сравнивая свойства составов с одинаковым уровнем замещения, можно выделить эффекты, связанные с магнитными взаимодействиями между ионами разного типа, а также изменения валентного состояния ионов. В качестве базового состава для замещений ионами Fe, Ga и Cr выбран $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, потому что для него температура Кюри самая высокая среди манганитов ($T_C = 390$ K).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы были получены методом твердофазных реакций при $T = 1500^\circ C - 1550^\circ C$ в течение 7 ч. Охлаждение образцов проведено со скоростью $300^\circ C$ в час. Нейтронографические исследования выполнены на дифрактометре высокого разрешения E9 (Helmholtz-Zentrum for Materials and Energy, Берлин, Германия). Уточнение кристаллической и магнит-

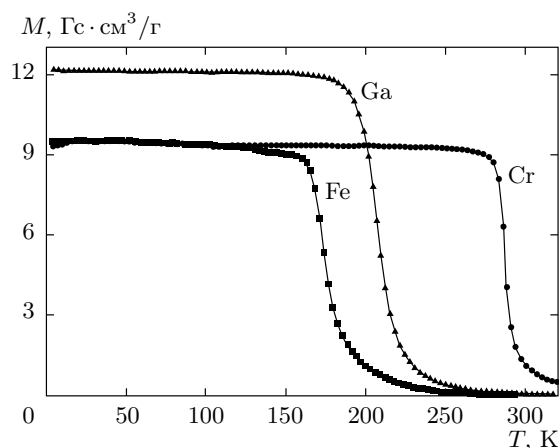


Рис. 1. Зависимости намагниченности от температуры для образцов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Me_{0.15}O_3$ (Me = Ga, Fe, Cr), измеренные в поле 0.01 Тл

ной структур было проведено по методу Ритвельда с использованием пакета программ Fullprof. Магнитные измерения выполнены на установке для измерения физических свойств (Cryogenic Ltd).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости намагниченности от температуры для образцов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Me_{0.15}O_3$ (Me = Ga, Fe, Cr), измеренные в поле 0.01 Тл. Наибольшей температурой Кюри, $T_C = 290$ К, обладает образец, в котором ионы марганца замещены на ионы хрома. Температура Кюри образца с замещением марганца на галлий равна 215 К, самой низкой температурой Кюри характеризуется состав с замещением на железо.

Наибольшую и очень близкую по величине спонтанную намагниченность имеют образцы с замещением ионов марганца на хром и галлий, наименьшую — с замещением на ионы железа (рис. 2). Это согласуется с поведением температуры Кюри, которая максимальна для хром-замещенного образца и минимальна в случае замещения на железо. Такое поведение температуры Кюри можно понять с учетом того, что ионы железа и хрома активно участвуют в обменных взаимодействиях, модифицируя магнитную структуру. Ионы галлия являются диамагнитными и активно не участвуют в обменных взаимодействиях.

На рис. 3 представлены зависимости намагниченности от температуры для образцов

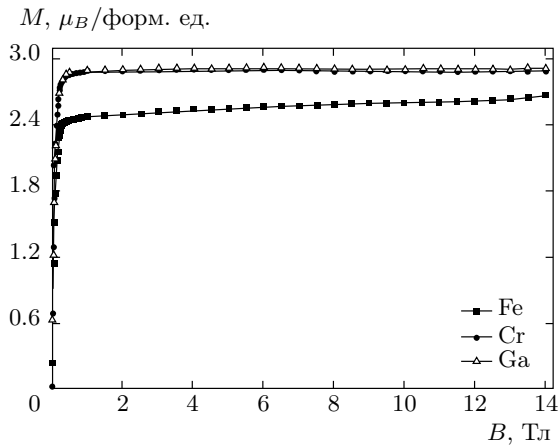


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.85}\text{Me}_{0.15}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), измеренные при температуре 5 К

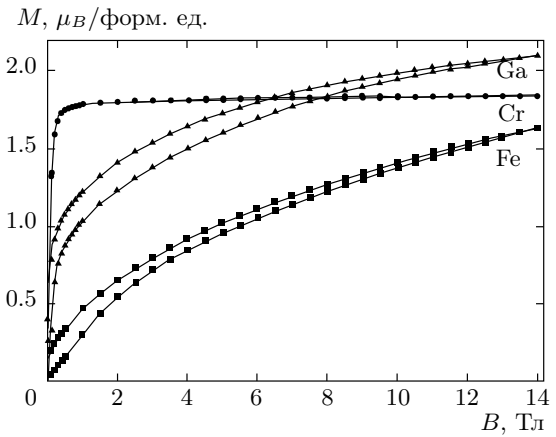


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), измеренные при температуре 5 К

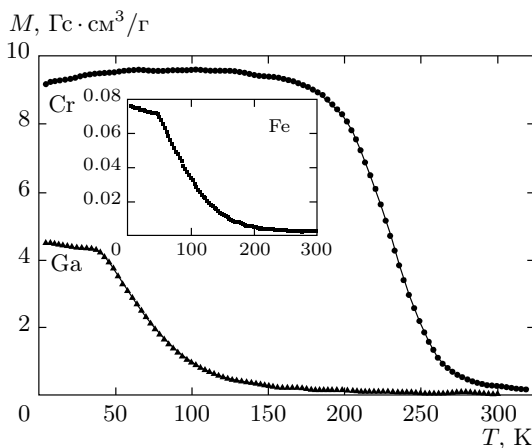


Рис. 3. Зависимости намагниченности от температуры для образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), измеренные в поле 0.01 Тл

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), измеренные в поле 0.01 Тл. В этих составах также наибольшей температурой Кюри ($T_C = 240$ К) обладает образец, в котором ионы марганца замещены на ионы хрома. Температуру Кюри галлий-замещенного образца определить довольно сложно, так как переход размыт, однако есть четко выраженная аномалия около $T = 40$ К, свидетельствующая об изменении типа магнитного состояния. Ферромагнитное состояние в замещенном на железо образце полностью подавлено, так как магнитный момент очень мал и несовместим с ферромагнетизмом. В районе $T = 50$ К наблюдается излом, очень похожий на аномалию намагниченности в галлиевом образце.

На рис. 4 показаны полевые зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}$), измеренные при температуре 5 К. Для замещенного на хром образца намагниченность насыщается в довольно небольших магнитных полях, что характерно для однородных ферромагнитных манганитов. По-другому ведет себя намагниченность образцов, содержащих галлий и железо. В этих образцах наблюдался магнитный гистерезис в больших полях и намагниченность далека от насыщения даже в поле 14 Тл. Однако коэрцитивная сила образца с замещением марганца на галлий намного меньше, чем гистерезис по полю в больших полях. Это может свидетельствовать о магнитной двухфазности галлиевого образца. В этом случае одна из фаз антиферромагнитна и в больших полях переходит в ферромагнитное состояние. Переход происходит в большом интервале полей, что может быть в случае существенной неоднородности по размеру и химическому составу антиферромагнитных кластеров. В случае замещения на ионы железа коэрцитивная сила больше гистерезиса в больших полях. Поэтому гистерезис связан с магнитной анизотропией, которая может быть обусловлена спин-стекольным состоянием образца с ионами железа.

Из измерения электропроводности следует, что все составы с уровнем замещения $x = 0.15$ переходят вблизи температуры Кюри в низкотемпературное металлическое состояние. Составы с $x = 0.3$ остаются диэлектрическими вплоть до гелиевых температур.

Таблица. Параметры кристаллической и магнитной структур образцов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ ($T = 5$ К, пространственная группа $R\bar{3}c$)

Образец	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$
Параметры элементарной ячейки		
$a, b, \text{Å}$	5.509(1)	5.489(1)
$c, \text{Å}$	13.326(2)	13.286(1)
Координаты атомов		
La/Sr	0, 0, 0.25	0, 0, 0.25
Mn/Fe/Cr	0, 0, 0	0, 0, 0
O	0.453(2), 0, 0.25	0.455(1), 0, 0.25
Длина связи Mn–O, Å	1.957(2)	1.949(1)
Магнитный момент Mn/Cr		
μ_y, μ_B	–	± 0.6
μ_z, μ_B	–	1.7
Факторы достоверности		
$R_p/R_{wp}, \%$	4.44/6.06	3.71/5.43
$R_{Bragg}, \%$	3.16	2.53
Магнитный R -factor	–	9.61

Нейтроннографические исследования состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ показали, что кристаллическая структура хорошо уточняется в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$ (таблица). При понижении температуры от 300 К до 2 К структурные переходы не обнаружены. Не наблюдались также когерентные магнитные вклады в рассеяние нейтронов. Это хорошо согласуется с результатами магнитных измерений (рис. 3 и 4), согласно которым спонтанная намагниченность очень мала и переход в парамагнитное состояние происходит как в спиновых стеклах. Согласно нейтроннографическим исследованиям кристаллическая структура $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ также характеризуется ромбоэдрической пространственной группой $R\bar{3}c$ в интервале температур 2–300 К (таблица). Однако в этом составе обнаружен когерентный вклад в рассеяние нейтронов. Рост интенсивности рефлексов (012) и (110) ниже точки магнитного упорядочения соответствует ферромагнитному упорядочению. Кроме того, при температуре ниже 100 К появляется новый рефлекс, который можно проиндексировать как $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Этот рефлекс указывает на антиферромагнитную структуру G -типа. Отметим, что при низких температурах наблюдалось незначительное уменьшение намагниченности

с понижением температуры (рис. 3). Это коррелирует с нейтроннографическими данными. Очевидно, при низких температурах (ниже 100 К) происходит образование антиферромагнитных областей. Ферромагнитный момент на формульную единицу при $T = 5$ К равен $1.7\mu_B$, антиферромагнитный момент на формульную единицу значительно меньше — $0.6\mu_B$. Следует отметить, что ферромагнитный момент при $T < 100$ К практически не изменяется. Это согласуется с предположением о том, что ферромагнитная фаза может переходить в антиферромагнитную при температуре ниже 100 К.

Согласно спектроскопическим исследованиям, плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми в металлических манганитах очень мала, что объясняется образованием в зонной структуре псевдощели из-за сильных корреляционных эффектов [21]. Это находится в соответствии с теоретическим рассмотрением, которое показывает, что большинство e_g -электронов в манганитах в металлическом состоянии локализовано [22]. В этом случае магнетизм может быть обусловлен не только положительным двойным обменом, а прежде всего сверхобменными взаимодействиями, причиной которых являются виртуальные возбуждения e_g -электронов в орбитали соседних ионов

Mn^{3+} и Mn^{4+} . Такое предположение хорошо коррелирует с тем, что переход от полупроводниковой проводимости к металлической практически не влияет на основное ферромагнитное состояние в манганитах [23]. Антиферромагнитное состояние в манганитах также может быть металлическим, несмотря на положительный двойной обмен [23]. Ферромагнетизм обнаружен в составах манганитов, которые содержат только ионы Mn^{3+} [4–12]. Температуры Кюри манганитов $LaMn_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ равны соответственно 70 К и 145 К [5, 11]. Это означает, что в случае отсутствия диамагнитного разбавления температура Кюри манганитов, содержащих только ионы Mn^{3+} , может быть даже выше комнатной температуры. Поэтому сверхобменные взаимодействия $(Mn^{3+})-O-(Mn^{3+})$ могут быть сильными ферромагнитными и сопоставимыми по величине с магнитными взаимодействиями между ионами разновалентного марганца. Отметим, что сверхобменные взаимодействия $(Mn^{3+})-O-(Mn^{4+})$ являются ферромагнитными согласно правилам Гуденафа–Канамори [24, 25]. С другой стороны, сверхобменные взаимодействия $(Mn^{4+})-O-(Mn^{4+})$ являются всегда антиферромагнитными и достаточно сильными. Например, температура Нееля $SrMnO_3$ составляет около 250 К [26]. Замена ионов марганца на ионы трехвалентного галлия (ионы галлия в другом валентном состоянии не могут быть) ведет к возрастанию относительной доли ионов Mn^{4+} по отношению к Mn^{3+} . Это приводит к возрастанию антиферромагнитных взаимодействий и появлению антиферромагнитных кластеров, что и наблюдается экспериментально в составе $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Ga_{0.3}O_3$ (рис. 4). Внешнее магнитное поле переводит эти антиферромагнитные кластеры в ферромагнитное состояние.

Сверхобменные взаимодействия $(Fe^{3+})-O-(Fe^{3+})$ и $(Cr^{3+})-O-(Cr^{3+})$ в перовскитах являются антиферромагнитными. Однако магнитные взаимодействия между ионами железа намного сильнее, чем взаимодействия между ионами хрома. Так, температура Нееля $LaFeO_3$ равна 720 К, тогда как температура Нееля $LaCrO_3$ равна 280 К. Это обусловлено наличием у иона Fe^{3+} двух неспаренных e_g -электронов, тогда как у иона хрома эти электроны отсутствуют. Сверхобменные взаимодействия $(Fe^{3+})-O-(Mn^{3+})$, $(Fe^{3+})-O-(Mn^{4+})$ и $(Cr^{3+})-O-(Mn^{4+})$, согласно правилам Гуденафа–Канамори, должны быть антиферромагнитными, что согласуется с экспериментальными данными [27, 28]. Сложнее

обстоит дело со знаком обменного взаимодействия $(Cr^{3+})-O-(Mn^{3+})$. Согласно правилам Гуденафа–Канамори, вклад от e_g -электронов в этом случае должен быть положительным, тогда как от t_{2g} -электронов — отрицательным. Магнитные свойства системы $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ можно понять, предположив, что оба вклада близки по величине, но антиферромагнитная часть сверхобмена доминирует. В этом случае антипараллельное расположение спинов соседних ионов Cr^{3+} не будет сильно фрустрировать магнитные взаимодействия между ионами марганца. В случае же ионов железа должны образовываться довольно сильные фрустрации, так как отрицательное обменное взаимодействие между ионами железа и марганца намного сильнее, чем между ионами марганца и хрома. Кроме того, исходя из магнитных свойств хром-замещенных составов, можно предположить, что часть ионов хрома находится в четырехвалентном состоянии и оптимальное отношение Mn^{3+}/Mn^{4+} сильно не меняется в процессе замещения. Действительно, магнитные свойства составов $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Ga_{0.3}O_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ резко различаются (рис. 3). Галлий-замещенное соединение очень близко к антиферромагнитному состоянию с очень низкой температурой Кюри для ферромагнитной компоненты. Хром-замещенное соединение характеризуется достаточно сильной ферромагнитной компонентой с высокой температурой Кюри, около 220 К. Такое поведение можно объяснить тем, что отношение Mn^{3+}/Mn^{4+} сильно не меняется в процессе замещения на хром и состав остается в режиме оптимального допирования. В некоторых работах предполагается, что магнитные взаимодействия $(Cr^{3+})-O-(Mn^{3+})$ являются положительными за счет двойного обмена [29]. Однако это предположение не соответствует данным рентгеновской спектроскопии [30] и результатам измерения намагниченности (рис. 2). Небольшое количество ионов хрома довольно эффективно переводит антиферромагнитное состояние сильно допированных манганитов $Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x > 0.5$) в ферромагнитное [31]. Это происходит вследствие разрушения зарядового упорядочения разновалентных ионов марганца вблизи ионов хрома. Подобное поведение магнитных свойств обнаружено при допировании диамагнитными ионами галлия и парамагнитными ионами никеля и кобальта [32]. Наиболее резко выражен эффект разрушения антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния при замещении марганца ионами пятивалентного рутения, которые, в отличие от

ионов хрома, ферромагнитно взаимодействуют с ионами Mn^{3+} и переводят часть ионов Mn^{4+} в Mn^{3+} [33]. Считается, что в этом случае ферромагнитное взаимодействие обусловлено сверхобменом $Ru-O-Mn$ [33].

В заключение можно сделать вывод о том, что магнитные свойства замещенных манганитов непротиворечиво объясняются в рамках модели сверхобменных взаимодействий и локализации большинства e_g -электронов марганца. Сверхобменные взаимодействия между ионами $(Fe^{3+})-O-(Mn^{3+})$, $(Fe^{3+})-O-(Mn^{4+})$, $(Cr^{3+})-O-(Mn^{4+})$, $(Cr^{3+})-O-(Mn^{3+})$ являются антиферромагнитными. При этом антиферромагнитные взаимодействия между ионами марганца и железа сопоставимы с величиной ферромагнитных взаимодействий только между ионами марганца, что приводит к сильным фрустрациям и реализации состояния типа спинового стекла. Стабилизация ферромагнетизма в хром-замещенных составах может быть обусловлена тем, что положительный и отрицательный вклады в сверхобменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} и Cr^{3+} близки по величине, хотя отрицательный вклад доминирует. Сравнение свойств хром-замещенных и галлий-замещенных манганитов дает основание сделать вывод о том, что часть ионов хрома находится в четырехвалентном состоянии и отношение Mn^{3+}/Mn^{4+} не сильно отклоняется от оптимального режима допирования при замещении марганца на хром.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант № Т13Д-001).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
2. C. Cen, G. Alvarez, and E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. **98**, 127202 (2007).
3. P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
4. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **60**, R15002 (1999).
5. J. Blasco, J. Garcia, J. Campo et al., Phys. Rev. B **66**, 174431 (2002).
6. J.-S. Zhou, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi et al., Phys. Rev. B **78**, 220402 (2008).
7. J.-S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **77**, 172409 (2008).
8. J.-S. Zhou, H. Q. Yin, and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B **63**, 184423 (2001).
9. I. O. Troyanchuk, D. D. Khalyavin, and H. Szymczak, Mat. Res. Bull. **32**, 1637 (1997).
10. I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinsky, H. Szymczak et al., Eur. Phys. J. B **28**, 75 (2002).
11. И. О. Троянчук, М. В. Бушинский, Н. В. Волков и др., ЖЭТФ **147**, (2015).
12. I. O. Troyanchuk, D. Karpinsky, V. Efimov et al., J. Phys.: Condens. Matter **26**, 396002 (2014).
13. G. M. Zhao, Phys. Rev. B **62**, 11639 (2000).
14. O. I. V'yunov, A. G. Belous, A. I. Tovstolytkin et al., J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 3919 (2007).
15. M. M. Xavier Jr., F. A. O. Cabral, J. H. de Araújo et al., Mat. Res. **7**, 355 (2004).
16. L. K. Leung, A. H. Morrish, and B. J. Evans, Phys. Rev. B **13**, 4069 (1976).
17. J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, and C. Ritter, Phys. Rev. Lett. **94**, 207205 (2005).
18. F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, L. E. Hueso et al., Phys. Rev. B **62**, 5678 (2000).
19. N. Kumar, H. Kishan, A. Rao et al., J. Appl. Phys. **107**, 083905 (2010).
20. T. F. Creel, J. B. Yang, M. Kahveci et al., IEEE Trans Magn. **46**, 1832 (2010).
21. T. Saitoh, D. S. Dessau, Y. Moritomo et al., Phys. Rev. B **62**, 1039 (2000).
22. T. V. Ramakrishnan, H. R. Krishnamurthy, S. R. Hassan et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 157203 (2004).
23. Y. Tokura, Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
24. J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
25. J. Kanamori, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 87 (1959).
26. H. Sakai, S. Ishiwata, D. Okuyama et al., Phys. Rev. B **82**, 180409(R) (2010).
27. P. Mandal, S. S. Bhat, Y. Sundarayya et al., RSC Adv. **2**, 292 (2012).
28. C. Bridges, A. Safa-Sefat, L. M. D. Cranswick et al., NRC-CNRC Annual Report **105** (2008).
29. Y. Sun, W. Tong, X. Xu et al., Phys. Rev. B **63**, 174438 (2001).
30. F. Studer, O. Toulemonde, J. B. Goedkoop et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **38**, 377 (1999).
31. N. Kumar, H. Kishan, A. Rao et al., J. Appl. Phys. **107**, 083905 (2010).
32. S. Hébert, A. Maignan, R. Frésard et al., Eur. Phys. J. B **24**, 85 (2001).
33. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., Phys. Rev. B **63**, 174402 (2001).