

УДК 537.622 : 548 : 546.714-383

## МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ А-КАТИОН-УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТОВ В ОБЛАСТИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

*C. V. Труханов<sup>1</sup>, И. О. Троянчук<sup>1</sup>, А. В. Труханов<sup>2</sup>, Н. Szymczak<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларусь,  
220072 Минск, ул. П. Бровки 17, Республика Беларусь, (e-mail : truhanov@iftpp.bas-net.by)

<sup>2</sup>Витебский Государственный Университет им. П.М. Машерова, 210036 Витебск,  
Московский пр. 33, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Institute of Physics, PAS, 02-668 Warsaw, Lotników str. 32/46, Poland

### Аннотация

#### МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ А-КАТИОН-УПОРЯДОЧЕННЫХ МАНГАНИТОВ В ОБЛАСТИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР

*C. V. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов, Н. Szymczak*

Методом двухступенчатого синтеза получены А-катион-упорядоченные мanganиты  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Исследованы их химический состав, кристаллическая структура, магнитные и магнитотранспортные свойства. Обнаружено, что физические свойства А-катион-упорядоченных мanganитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  значительно отличаются от свойств А-катион-разупорядоченных  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , и сильно зависят от степени упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Так, А-катион-разупорядоченный образец характеризуется кубической ( $SG = Pm\bar{3}m$ ) элементарной ячейкой, в то время как А-катион-упорядоченный характеризуется тетрагональной ( $SG = P4/mmm$ ) ячейкой. Катионные состояния в исследуемой системе являются обратимыми. Катион-упорядоченное состояние стабильно после термообработки на воздухе до 1300 °C. Упорядочение катионов приводит к значительному увеличению критических температур фазовых переходов. Так, образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с максимальной степенью порядка является “металлом” ниже  $T_{MI} \sim 311$  K, в то время как для полностью разупорядоченного образца  $T_{MI}$  достигает лишь  $\sim 137$  K. Чуть ниже  $T_{MI}$  все образцы демонстрируют пик магнитосопротивления, который составляет  $\sim 10\%$  и  $\sim 65\%$  в поле 9 кЭ для полностью упорядоченного и неупорядоченного образцов, соответственно. Это очень важное качество, пик магнитосопротивления в области комнатных температур, обуславливает потенциальную практическую значимость А-катион-упорядоченных мanganитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Полученные магнитные материалы могут быть использованы при разработке датчиков магнитного поля, а также в устройствах хранения информации.

**Ключевые слова:** Двухступенчатый синтез, упорядочение катионов, мanganиты, магнитосопротивление.

**Анотація**

**МАГНІТООПІР А-КАТІОН-ВПОРЯДКОВАНИХ МАНГАНІТІВ  
В ОБЛАСТІ КІМНАТНИХ ТЕМПЕРАТУР**

*C. V. Труханов, I. O. Троянчук, A. V. Труханов, H. Szymczak*

Методом двоступінчастого синтезу отримані А-катіон-впорядковані мanganіти  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Досліджено їх хімічний склад, кристалічна структура, магнітні та магнітотранспортні властивості. Виявлено, що фізичні властивості А-катіон-впорядкованих мanganітів  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  значно відрізняються від властивостей А-катіон-розупорядкованих  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , і сильно залежать від ступеню впорядкування катіонів  $\text{Pr}^{3+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$ . Так, А-катіон-розупорядкований зразок характеризується кубічним ( $SG = Pm\bar{3}m$ ) елементарною коміркою, у той час як А-катіон-впорядкований характеризується тетрагональною ( $SG = P4/mmm$ ) коміркою. Катіонні стани в досліджуваній системі є зворотними. Катіон-впорядкований стан є стабільним після термообробки на повітрі до 1300 °C. Упорядкування катіонів призводить до значного збільшення критичних температур фазових переходів. Так, зразок  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  з максимальним ступенем порядку є “металом” нижче  $T_{MI} \sim 311$  K, у той час як для повністю розупорядкованого зразка  $T_{MI}$  досягає лише  $\sim 137$  K. Трохи нижче  $T_{MI}$  всі зразки демонструють пік магнітоопору, що становить  $\sim 10\%$  і  $\sim 65\%$  у полі 9 kE для повністю впорядкованого та неупорядкованого зразків відповідно. Це дуже важлива якість, пік магнітоопору в області кімнатних температур, спричиняє потенційну практичну значимість А-катіон-впорядкованих мanganітів  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Отримані магнітні матеріали можуть бути використані при розробці датчиків магнітного поля, а також у пристроях зберігання інформації.

**Ключові слова:** двоступінчаторий синтез, впорядкування катіонів, мanganіти, магнітоопір.

**Annotation**

**MAGNETORESISTANCE OF A-CATION-ORDERED MANGANITES  
AT THE ROOM TEMPERATURES**

*S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, A. V. Trukhanov, H. Szymczak*

The A-cation-ordered manganites  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  are obtained using two-step synthesis. Their chemical composition, crystal structure, magnetic and magnetotransport properties are investigated. It is revealed that the physical properties of the A-cation-ordered manganites  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  are considerably distinguished from ones of the A-cation-disordered  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  and strongly depend on the ordering degree of cations  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$ . So, A-cation-disordered sample is characterized by cubic ( $SG = Pm\bar{3}m$ ) unit cell, while the A-cation-ordered one is characterized by tetragonal ( $SG = P4/mmm$ ) cell. The cation states in this system are reversible. The cation-ordered state is stable after the thermal treatment in air up to 1300 °C. The cation ordering leads to considerable increase of the critical phase transition temperatures. So, the sample  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  with maximum ordering degree is “metal” below  $T_{MI} \sim 311$  K, while for the completely disordered one  $T_{MI}$  reaches  $\sim 137$  K. Slightly below  $T_{MI}$  all the samples display the magnetoresistance peak, which is  $\sim 10\%$  and  $\sim 65\%$  in field of 9 kOe for the completely ordered and disordered samples, respectively. This important feature, magnetoresistance peak at the room temperatures, determined the potential practical significance of the A-cation-ordered manganites  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . The obtained magnetic materials may be used for the elaboration of magnetic field sensors as well as in devices of information storage.

**Key words:** Two-step synthesis, cation ordering, manganites, magnetoresistance.

Интерес к мanganитам  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $Ln=La, Pr, Nd; A=Ca, Sr, Ba$ ), который не ослабевает до сих пор [1], связан в основном с проблемой понимания природы так называемого “колossalного” магнитосопротивления (КМС). В первой половине 90-х годов прошлого столетия было обнаружено, что система  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  демонстрирует метамагнитный переход во внешнем магнитном поле из антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния в ферромагнитное зарядово-разупорядоченное, при этом величина электросопротивления падает на несколько порядков [2]. Как показало развитие ситуации в области исследования свойств мanganитов, для понимания эффекта магнитосопротивления необходимо учитывать наличие и взаимосвязь нескольких степеней свободы рассматриваемых систем: решеточной, орбитальной, зарядовой и спиновой [3]. Основным фактором определяющим свойства мanganитов является величина отношения разновалентных ионов марганца. Из всех мanganитов наибольший интерес к себе, в последнее время, привлекают Ba-замещенные. Уникальные физические свойства мanganитов типа  $LnBaMn_2O_6$  ( $Ln=Y$  и редкоземельные ионы) обусловлены упорядочением катионов в A-подрешетке перовскита [4-12]. Главная структурная особенность этих катион-упорядоченных соединений заключается в том, что плоскости  $MnO_2$  чередуются с двумя плоскостями  $LnO$  и  $BaO$  полностью заполненными одним типом катионов, в результате чего октаэдры  $MnO_6$  искажаются периодично. Катион-упорядоченные соединения могут быть получены методом обратимых топотактических восстановительно-окислительных реакций [9]. Стехиометрические по кислороду соединения  $LnBaMn_2O_6$ , полученные на воздухе по обычной керамической технологии, являются кубическими со статистическим распределением катионов  $Ln^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , в то время как анион-дефицитные  $LnBaMn_2O_5$  обладают тетрагональной элементарной ячейкой с упорядоченным распределением катионов  $Ln^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ . Плоскости оснований перовскитного кубооктаэдра полностью заполнены одним типом ионов и чередуются вдоль направления [001]. Такая кристаллическая структура подобна структуре  $YBaCuFeO_5$  [13]. Окисление на воздухе анион-дефицитного со-

единения  $LnBaMn_2O_5$  приводит к образованию стехиометрического катион-упорядоченного  $LnBaMn_2O_6$ , который также является тетрагональным. Такой тип упорядочения катионов увеличивает температуру перехода из металлического ферромагнитного состояния в диэлектрическое парамагнитное в случае  $Pr^{3+}$  со  $\sim 140$  до  $\sim 320$  К. Как в первом, так и во втором случае чуть ниже  $T_c$  наблюдается эффект магнитосопротивления [10]. Перспективы практического использования таких материалов связаны с тем, что фазовые переходы находятся в области комнатных температур. Для катион-упорядоченных мanganитов  $PrBaMn_2O_6$  и  $NdBaMn_2O_6$  основным магнитным состоянием является антиферромагнитное, A-типа [14]. В соединении  $LaBaMn_2O_6$  антиферромагнитная фаза CE-типа сосуществует с ферромагнитной.

Исходное соединение, катион-упорядоченный  $PrBaMn_2O_6$ , было получено методом двухступенчатого синтеза. В начале, полученный на воздухе при 1550 °C по обычной керамической технологии катион-разупорядоченный мanganит  $Pr_{0.50}Ba_{0.50}MnO_3$  был восстановлен в вакууме при 800 °C в течение 24 часов до фазы “ $O_{2.50}$ ”. Фаза “ $O_{2.50}$ ” характеризуется упорядоченным расположением катионов  $Pr^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  в плоскостях (001) чередующихся вдоль направления [001]. В результате чего элементарная ячейка этой фазы “ $O_{2.50}$ ” удваивается и мы будем обозначать ее как “ $O_5$ ”. Анион-дефицитный образец  $PrBaMn_2O_5$  был окислен на воздухе при 800 °C в течение 5 часов до фазы “ $O_6$ ”. Затем стехиометрический катион-упорядоченный мanganит  $PrBaMn_2O_6$  был подвергнут пошаговому отжигу на воздухе в течение 10 часов при 1100, 1200 и 1300 °C. Определение химического состава было выполнено методом электронной оже-спектроскопии на электронном сканирующем оже-спектрометре PHI-660. Микроструктура всех полученных образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе NANOLAB-7. Величина содержания кислорода была установлена методом термогравиметрического анализа. Таким образом, химическая формула исследуемых соединений может быть записана в виде  $PrBaMn_2O_{6.00 \pm 0.02}$ . Рентгенографический анализ был проведен на диф-

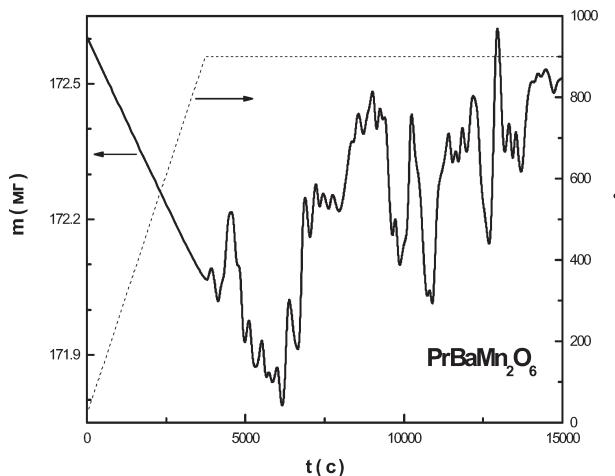


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа для катион-упорядоченного образца  $Ba^{2+}$  ( $A = 100\%$ ).

рактометре ДРОН-3 в  $K_{\alpha}$  излучении Cr при комнатной температуре. Степень A- упорядочения катионов  $Pr^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  была получена для всех соединений  $[Pr_g Ba_{1-g}]_P [Pr_{1-g} Ba_g]_B Mn_2O_6$  при рассмотрении интенсивности сверхструктурного дифракционного рефлекса  $(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ , где  $[ ]_P$  и  $[ ]_B$  представляют кристаллографические позиции Pr и Ba, а g величина, которая изменяется от 0.5 to 1 для полностью разупорядоченного ( $A = 0\%$ ) и полностью упорядоченного ( $A = 100\%$ ) образцов, соответственно. Измерения магнитной динамической восприимчивости были выполнены используя мост взаимоиндукции в интервале температур 77-350 К. Частота магнитного поля составляла 1200 Гц. Температура Кюри ( $T_C$ ) определялась, как минимум производной от динамической магнитной восприимчивости по температуре  $d(\chi)/dT$ . Величина удельного электрического сопротивления исследуемых образцов была измерена стандартным четырехзондовым методом в температурном интервале 77-350 К. Величина магнитосопротивления рассчитывалась исходя из соотношения —  $MR = \{[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)\} * 100\%$ , где  $MR$  — величина отрицательного изотропного магнитосопротивления, выраженная в процентах,  $\rho(H)$  — удельное электросопротивление в магнитном поле 9 кЭ,  $\rho(0)$  — электросопротивление в отсутствии магнитного поля. Отжиг на воздухе анион-дефицитной катион-упорядоченной фазы " $O_5$ " при температурах в интервале 300 — 800 °C приводит к образова-

нию стехиометрической фазы " $O_6$ ", при чем упорядоченное расположение катионов  $Pr^{3+}$  и  $Ba^{2+}$  в плоскостях  $(001)$  сохраняется. Дальнейшая пошаговая термическая обработка на воздухе фазы " $O_6$ " в интервале 900 -1300 °C не изменяет содержание кислорода (рис. 1). Для  $PrBaMn_2O_6$  ( $A = 100\%$ ) отжиг при 900 °C привел к изменению массы < 0.06 %.

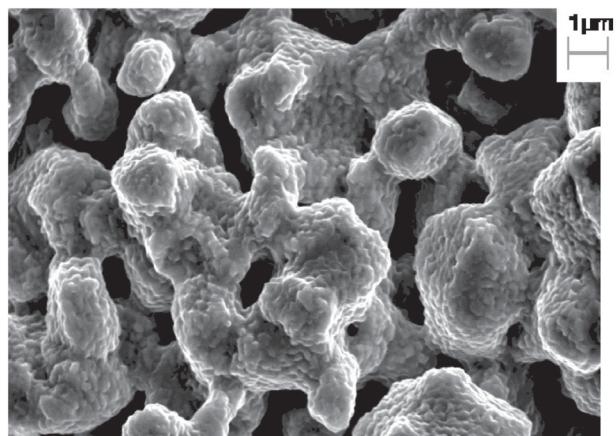


Рис. 2. Фотография результата исследования на сканирующем электронном микроскопе для катион-упорядоченного образца  $PrBaMn_2O_6$  ( $A = 100\%$ ).

Исследования методом оже-спектроскопии всех полученных образцов не выявили наличия других химических элементов, кроме Pr, Ba, Mn и O. Соотношение катионов, в пределах погрешности измерения, составляло 1 : 1 : 2 для всех образцов. Исследование морфологии и однородности распределения химических элементов были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии. Исходный стехиометрический катион разупорядоченный образец  $Pr_{0.50} Ba_{0.50} MnO_3$  характеризуются средним размером гранул  $\langle D \rangle \sim 5$  мкм, в то время как все катион-упорядоченные образцы  $PrBaMn_2O_6$  вне зависимости от степени упорядочения A состоят из наноразмерных гранул  $\langle D \rangle \sim 100$  нм. Наногранулы объединяются в определенную мозаичную структуру, из которой и состоит весь поликристалл. Установлено также, что все полученные образцы обладают однородным распределением химических элементов, соответствующих номинальной химической записи  $PrBaMn_2O_6$ . Размер гранул в определенной степени формирует свойства кристаллической структуры. С уменьшением размера гранул до нанометро-

вого масштаба уменьшается объем элементарной ячейки, что объясняется увеличением сил поверхностного натяжения по сравнению с силами упругости объемного материала.

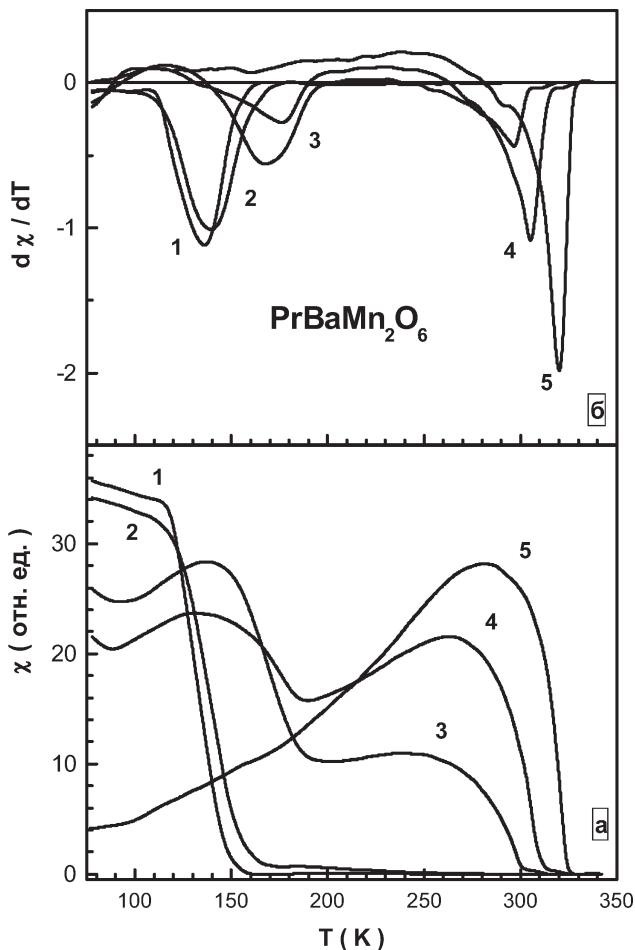


Рис. 3. Зависимость динамической магнитной восприимчивости (а) и ее производной (б) от температуры для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения: 1 (исходный  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ ), 2 —  $A = 0\%$ , 3 —  $A = 50\%$ , 4 —  $A = 70\%$ , 5 —  $A = 100\%$ .

При комнатной температуре исходный катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  является кубическим перовскитом ( $Pm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 3.901 \text{ \AA}$  ( $V = 59.37 \text{ \AA}^3$ ). Наличие кубической симметрии указывает на статистическое распределение катионов в кристаллической структуре. Все катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  демонстрируют тетрагональный тип искажения ( $P4/mmm$ ,  $Z = 2$ ) вызванный упорядочением катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в плоскостях  $(001)$  и, следовательно, удвоением элементарной ячейки вдоль направления

$[001]$ . Параметры элементарной ячейки для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, составляют  $a = 3.900 \text{ \AA}$  и  $c = 7.775 \text{ \AA}$  ( $V = 118.26 \text{ \AA}^3$ ). Непосредственным доказательством упорядочения катионов является наличие сверхструктурных рефлексов на дифрактограммах, а также результаты ранее выполненных экспериментов по дифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения [9]. Возникновение упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к уменьшению сопоставимого (на одну формульную единицу) объема элементарной ячейки. Катион-упорядоченные образцы  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  обладают меньшим сопоставимым объемом элементарной ячейки, чем катион-разупорядоченный  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , при чем его объем зависит от степени упорядочения катионов в A-подрешетке. Степень упорядочения катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  была определена по интенсивности сверхструктурного рефлекса ( $00\frac{1}{2}$ ) относительно исходной кубической ячейки. Интенсивность этого рефлекса для исходного  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , полученного по обычной керамической технологии, и катион-упорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженного на воздухе при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 10 часов, образцов была равна нулю. Степень упорядочения для этих образцов была  $A = 0\%$ . Катион-упорядоченный образец  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженный на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, обладал максимальной степенью упорядочения  $A = 100\%$ . Для катион-упорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ , отожженных на воздухе при  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 часов степень упорядочения составляла  $A = 70$  и  $50\%$ , соответственно. Таким образом, по мере роста температуры отжига упорядоченное состояние разрушалось, переходя в пределе, при  $1300^\circ\text{C}$ , в разупорядоченное. Катионные состояния в рассматриваемой системе являются обратимыми.

Исходный катион-разупорядоченный образец  $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $\sim 140 \text{ K}$  (рис. 3). Упорядочение катионов ведет к резкому увеличению  $T_c$ , которое для катион-упорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с  $A = 100\%$  достигает  $\sim 320 \text{ K}$ . Образцы с  $A = 50$  и  $70\%$  обладают

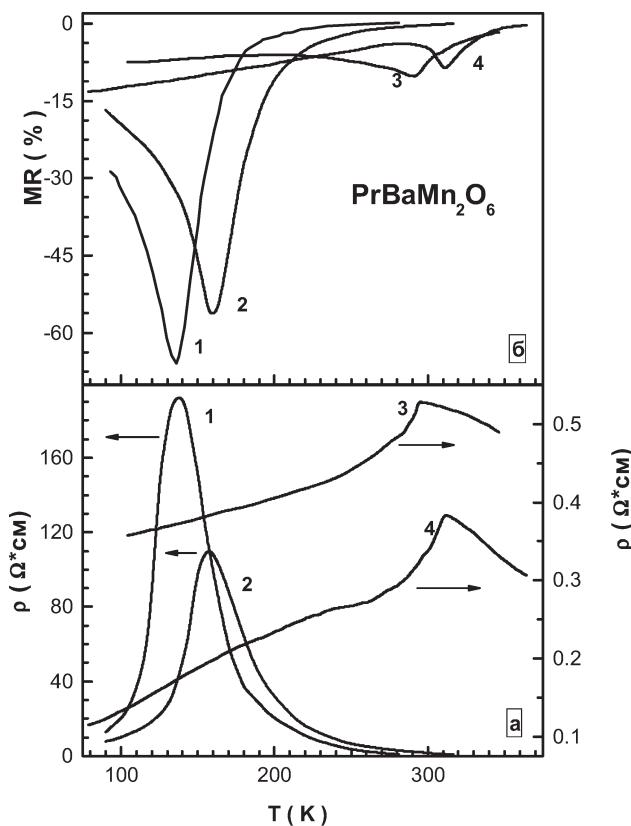


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и магнитосопротивления (б) в поле 9 кЭ для катионупорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  с различной степенью упорядочения : 1 — А = 0 %, 2 — А = 50 %, 3 — А = 70 %, 4 — А = 100 %.

$T_c$  равной ~ 166 и ~ 306 К, соответственно. Кроме этого два последних образца демонстрируют аномалии в районе ~ 180 К, связанные с низкотемпературной ферромагнитной фазой. Таким образом, пошаговый отжиг катионупорядоченных образцов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  ведет к разрушению высокотемпературной ферромагнитной фазы одновременно со степенью упорядочения катионов и возвращает магнитные свойства в исходное состояние. Все образцы демонстрируют переход метал-диэлектрик чуть ниже  $T_c$  и пик магнитосопротивления (рис. 4). С уменьшением степени упорядочения катионов температура переходов уменьшается, а величина удельного электросопротивления, также как и магнитосопротивления возрастает. Для полностью катионупорядоченного образца  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  (А = 100 %) пик магнитосопротивления при ~ 311 К достигает ~ 10 %, а для полностью катионразупорядоченного  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  (А = 0 %) — ~ 66 % при

~ 137 К. Это очень важное качество, пик магнитосопротивления выше комнатной температуры, обуславливает потенциальную практическую значимость катионупорядоченных манганитов  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ . Согласно эмпирическим правилам Гуденафа-Канамори [15, 16], чем ближе средний угол связи  $\langle \text{Mn} - \text{O} - \text{Mn} \rangle$  к 180°, тем выше интенсивность обменных взаимодействий. Локальное распределение углов связи  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  в значительной степени определяется характером размещения катионов в А-подрешетке. Статистическое распределение катионов приводит к сильным локальнымискажениям в распределении углов связи  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  и, как следствие, к ослаблению обменных взаимодействий. Поэтому для катионразупорядоченного образца наблюдается низкая  $T_c \approx 140$  К. Упорядочение катионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в А-подрешетке приводит к двум следствиям : 1) возрастает периодичность в распределении углов связи  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  и 2) уменьшается средняя длина связи  $\langle \text{Mn} - \text{O} \rangle$ , как результат уменьшения объема элементарной ячейки. Эти следствия значительно увеличивают температуру Кюри, как видно из эксперимента, до ~ 320 К. Промежуточные упорядоченные состояния дают промежуточные значения  $T_c$ , при чем с уменьшением степени упорядочения температура Кюри уменьшается. С увеличением степени упорядочения критическая температура перехода метал-диэлектрик также возрастает. Смещается и пик магнитосопротивления. Наблюдаются определенная корреляция между спиновыми и зарядовыми состояниями [17]. Причина возникновения катионупорядоченного состояния в Взамещенных манганитах понятна далеко не полностью. Выполненная работа была частично профинансирована Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (Проект № Ф06Р-078) и стипендий Президента Республики Беларусь.

## Литература

1. Dörr K. Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2006. — V. 39. — R125-R150.
2. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites. // J. Magn. Magn. Mater. — 1999. — V. 200. — P. 1-23.

3. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление мanganитов. // ФНТ. — 2000. — Т. 26, № 3. — С. 231-261.
4. Synthesis and properties of  $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ . / T.P. Beales, M. Molgg, J. Jutson, C.M. Friend. // Phys. Stat. Sol. (a). — 1997. — V. 161. — P. 271-282.
5. Order-disorder phenomena in new  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{6-x}$  CMR perovskites. Crystal and magnetic structure. / F. Millange, V. Caaignaert, B. Domenges et al. // Chem. Mater. — 1998. — V. 10. — P. 1974-1983.
6. Effect of oxygen content on the magnetic and transport properties of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\gamma}$ . / I.O. Troyanchuk, S.V. Trukhanov, H. Szymczak, K. Bärner. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2000. — V. 12. — L155-L158.
7. Comparative study of the magnetic and electrical properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  manganites depending on the preparation conditions. / S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, I.M. Fita et al. // J. Magn. Magn. Mater. — 2001. — V. 237. — P. 276-282.
8. Successive phase transitions in a metal-ordered manganite perovskite  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$ . / T. Nakajima, H. Kageyama, Y. Ueda. // J. Phys. Chem. Solids. — 2002. — V. 63. — P. 913-916.
9. Magnetic and electrical properties of  $\text{LBaMn}_2\text{O}_{6-\gamma}$  ( $L = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ ) manganites / S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, M. Hervieu et al. // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 66. — P. 184424-10.
10. Труханов С.В. Исследование стабильности упорядоченных мanganитов. // ЖЭТФ. — 2005. — Т. 128, № 3. — С. 597-606.
11. Study of A-site ordered  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  manganites depending on the treatment conditions. / S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky et al. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2005. — V. 17. — P. 6495-6506.
12. Thermal stability of A-site ordered  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  manganites. / S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, H. Szymczak et al. J. Phys. Chem. Solids. — 2006. — V. 67. — P. 675-681.
13.  $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ : A novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure. / L. Er-Rakho, C. Michel, Ph. Lacorre, B. Raveau. // J. Solid State Chem. — 1988. — V. 73. — P. 531-535.
14. A-site randomness effect on structural and physical properties of Ba-based perovskite manganites. / T. Nakajima, H. Yoshizawa, Y. Ueda. // J. Phys. Soc. Jpn. — 2004. — V. 73. — P. 2283-2291.
15. Goodenough J.B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[\text{LaM(II)}]\text{MnO}_3$ . // Phys. Rev. — 1955. — V. 100, № 2. — P. 564-573.
16. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing  $\text{Mn}^{3+}$ . / J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. // Phys. Rev. — 1961. — V. 124, № 2. — P. 373-384.
17. Influence of oxygen vacancies on the magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$  manganites. / S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky et al. // Eur. Phys. J. B. — 2004. — V. 42. — P. 51-61.