

05;12

Влияние сверхстехиометрического марганца на структуру, транспортные, магнитные и магниторезистивные свойства манганит-лантановых перовскитов $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$

© В.П. Пащенко,¹ А.В. Пащенко,¹ В.К. Прокопенко,¹ Ю.Ф. Ревенко,¹ А.А. Шемяков,¹ А.Г. Сильчева²

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 83114 Донецк, Украина

² Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, 91011 Луганск, Украина
e-mail: alpash@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 ноября 2011 г. В окончательной редакции 12 марта 2012 г.)

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивным методами исследовали керамические образцы $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$. Концентрационные изменения параметра a кубической перовскитовой структуры и среднего ионного радиуса согласуются, если с ростом x повышается концентрация анионных, катионных вакансий и наноструктурных кластеров с Mn^{2+} в А-позициях. Температуры фазовых переходов T_{ms} и T_c слабо зависят от x , а удельное сопротивление и энергия активации существенно уменьшаются вследствие изменения дефектности перовскитовой структуры. Анализ широких асимметричных спектров ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном сверхобмене ионов $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности их магнитных и валентных состояний вследствие неравномерности распределения ионов и дефектов, понижающих амплитудную резонансную частоту с ростом x . Магниторезистивный (MR) эффект вблизи фазовых переходов T_{ms} и T_c , который существенно увеличивается с x , обусловлен влиянием магнитного поля на процесс рассеяния носителей заряда на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры. Другой MR-эффект — в низкотемпературной области, вызванный тунелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, слабо уменьшается с ростом x . Установлена корреляция между содержанием сверхстехиометрического марганца, дефектностью перовскитовой структуры и величиной MR-эффекта.

Введение

Одним из актуальных направлений физики твердого тела является установление взаимосвязи структурных, электрических и магнитных свойств. Удобным объектом для таких исследований представляются редкоземельные манганиты (РЗМ) с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (MR) эффекта [1–4] и реальной перспективой его практического применения [5–7]. Из многочисленных РЗМ особого внимания заслуживают допированные ионами Ce^{2+} в А-подрешетке манганит-лантановые перовскиты, которые содержат сверхстехиометрический марганец. Такой Mn, растворяясь в перовскитовой фазе в виде наноструктурных кластеров [8,9], повышает MR-эффект без снижения его температуры [9–11], что имеет важное практическое значение.

Цель настоящей работы — установить закономерности влияния сверхстехиометрического марганца на структуру, транспортные и магнитные свойства, в том числе MR-эффект лантан-кальциевых манганитоперовскитов с оптимальным содержанием $\text{Ca}_{0.3}$ [12–14].

1. Методы получения и исследования

Керамические образцы $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0–0.3$) были получены из заданных смесей порошков

$\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , CaCO_3 марок „ЧДА“ твердофазным синтезом при 900°C (22 h), 950°C (20 h) и спеканием прессовой при 1220°C (20 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения.

При исследованиях использовали такие методы: рентгеноструктурный в Cu-излучении, термогравиметрический, четырехконтактный резистивный метод на постоянном токе, магнитные измерения относительной магнитной восприимчивости χ_{ac} в импульсном режиме ($H = 0.1 \text{ Oe}$, $\nu = 600 \text{ Hz}$) с пересчетом на абсолютную дифференциальную магнитную восприимчивость $4\pi N\chi_{ac}$, ЯМР ^{55}Mn метод „спин-эхо“ при 77 K, магниторезистивный метод $\text{MR} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho - \rho_H}{\rho}$ при $H = 0$ и 5 kOe в интервале температур $77–400 \text{ K}$, сканирующей электронно-микроскопической на микроскопе JSM-6490LV (Япония).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным, керамические образцы $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ с $x = 0–0.2$ были однофазными и содержали псевдокубическую перовскитовую структуру со слабо уменьшающимся параметром элементарной ячейки от $a = 3.878 \text{ \AA}$ ($x = 0$) до 3.868 \AA ($x = 0.1$) и 3.867 \AA ($x = 0.2$). В образцах с $x = 0.3$

Таблица 1. Молярные формулы дефектной кластеризованной перовскитовой структуры $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$

x	$t_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$	Молярные формулы перовскитовой структуры
0	1220	$\{La_{0.65}^{3+}Ca_{0.28}^{2+}V_{0.07}^{(c)}\}_A[Mn_{0.65}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}V_{0.07}^{(c)}]_B O_{2.79}^{2-}V_{0.21}^{(a)}$
0.1	1220	$\{La_{0.58}^{3+}Ca_{0.25}^{2+}V_{0.15}^{(c)}(Mn_{0.02}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.74}^{3+}Mn_{0.25}^{4+}(Mn_{0.01}^{4+})_{cl}]_B O_{2.77}^{2-}V_{0.23}^{(a)}$
0.15	1220	$\{La_{0.55}^{3+}Ca_{0.24}^{2+}V_{0.15}^{(c)}(Mn_{0.06}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.73}^{3+}Mn_{0.24}^{4+}(Mn_{0.03}^{4+})_{cl}]_B O_{2.76}^{2-}V_{0.24}^{(a)}$
0.2	1220	$\{La_{0.52}^{3+}Ca_{0.22}^{2+}V_{0.16}^{(c)}(Mn_{0.10}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.73}^{3+}Mn_{0.22}^{4+}(Mn_{0.05}^{4+})_{cl}]_B O_{2.74}^{2-}V_{0.26}^{(a)}$
0.3	1220	$\{La_{0.45}^{3+}Ca_{0.19}^{2+}V_{0.17}^{(c)}(Mn_{0.19}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.72}^{3+}Mn_{0.19}^{4+}(Mn_{0.09}^{4+})_{cl}]_B O_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$

наряду с основной перовскитовой структурой наблюдали следы ($\sim 5\%$) тетрагональной фазы Mn_3O_4 .

Если бы растворяющийся в перовскитовой фазе Mn и все ионы равномерно распределялись в решетке, то средний ионный радиус, рассчитанный для идеальной (бездефектной) структуры, должен сильнее уменьшаться, поскольку $(La_{0.7}^{3+}Ca_{0.3}^{2+})$ в А-позициях с $\bar{r} = 1.494 \text{ \AA}$ [15] замещают $(Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+})$ в В-позициях с $\bar{r} = 0.795 \text{ \AA}$. Экспериментально определенные из рентгеноструктурных данных изменения параметра a и объема элементарной ячейки в ростом x существенно меньше по сравнению с концентрационными изменениями \bar{r} . Можно предположить, что повышение содержания сверхстехиометрического марганца приводит к изменению дефектности перовскитовой структуры [16] и нарушению равномерного распределения ионов и дефектов с проявлением наноструктурного расслоения.

Из механизма дефектообразования [16,17] следует, что в процессе получения образцов при нагреве, отжиге и охлаждении образуется суперпозиция разновалентных ионов марганца $Mn^{3+} \rightarrow Mn_{0.5}^{3+} + Mn_{0.25}^{4+} + Mn_{0.25}^{2+}$ [17,18]. Согласно фазовой диаграмме Mn–O, при нагреве суперпозиция испытывает переход $Mn_{0.25}^{4+} \rightarrow Mn_{0.25}^{3+} \rightarrow Mn_{0.25}^{2+}$ с уменьшением содержания кислорода и образованием анионных вакансий ($V^{(a)}$). Охлаждение сопровождается переходом $Mn_{0.25}^{2+} \rightarrow Mn_{0.25}^{3+} \rightarrow Mn_{0.25}^{4+}$ с повышением содержания кислорода и концентрации катионных вакансий ($V^{(c)}$). По завершении таких циклических изменений температуры, содержания кислорода, концентраций $V^{(a)}$ и $V^{(c)}$ реальная перовскитовая структура содержит разновалентные ионы марганца, анионные катионные вакансии, а при достаточном количестве сверхстехиометрического марганца — и наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в деформированных А-позициях с пониженным вакансиями $V^{(a)}$ координационным числом ($KЧ < 12$) и частью Mn^{4+} в В-позициях. Состав таких кластеров, по нашему мнению, близок к Mn_3O_4 с суперпозицией $Mn_2^{2+}Mn_1^{4+}O_4^{2-}$, в которой (из принципа локальной электронейтральности) вблизи Mn^{2+} находится $V^{(a)}$, а вблизи Mn^{4+} — $V^{(c)}$ [19,20]. Магнетизм таких антиферромагнитных кластеров со скошенной структурой проявился в виде ZFC-FC [10,21] ниже 45 К. Ионы Mn^{2+} наблюдали в редкоземельных манганитах методом ЯМР ^{55}Mn при 4.2 К [22] и фотоэмиссией [23].

Учитывая механизм дефектообразования [16,17], данные термогравиметрического анализа по относительно изменению массы образцов до и после их спекания, а также на основе ЯМР ^{55}Mn данных [24], нами были определены молярные формулы дефектной перовскитовой структуры, которые приведены в табл. 1. Концентрационные изменения среднего ионного радиуса, рассчитанного из этих формул, показаны на рис. 1 (в сопоставлении с изменениями параметра решетки). Хорошее согласование концентрационных изменений $a(x)$ и $\bar{r}(x)$ получено, если с ростом x повышается концентрация анионных, катионных вакансий и наноструктурных кластеров с Mn^{2+} в А-позициях. Это свидетельствует о правомерности и достоверности наших представлений о таком характере дефектности перовскитовой структуры и ее изменении с ростом x .

Трудно объяснима различная степень концентрационных изменений $a(x)$ и $\bar{r}(x)$ в интервале малых ($x = 0-0.1$) и больших ($x = 0.2-0.3$) значений x . Можно лишь предполагать, что существуют еще другие, не учтенные нами факторы, К таким факторам можно отнести наноструктурное расслоение [25,26], которое, нарушая равномерное распределение ионов и дефектов, по-разному будет влиять на a и \bar{r}

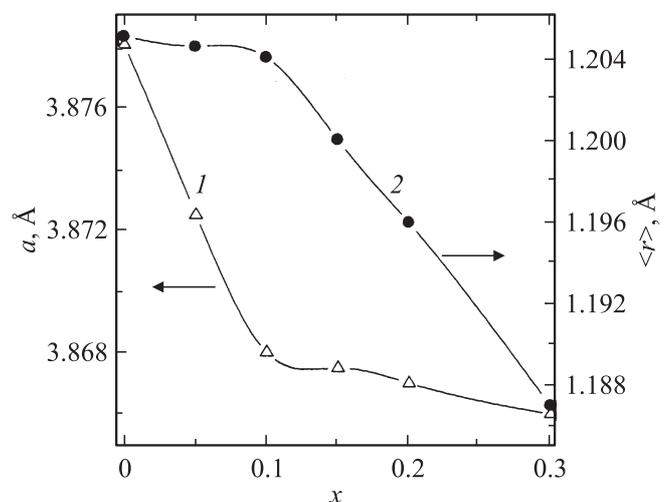


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки (1) и среднего ионного радиуса (2) $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$.

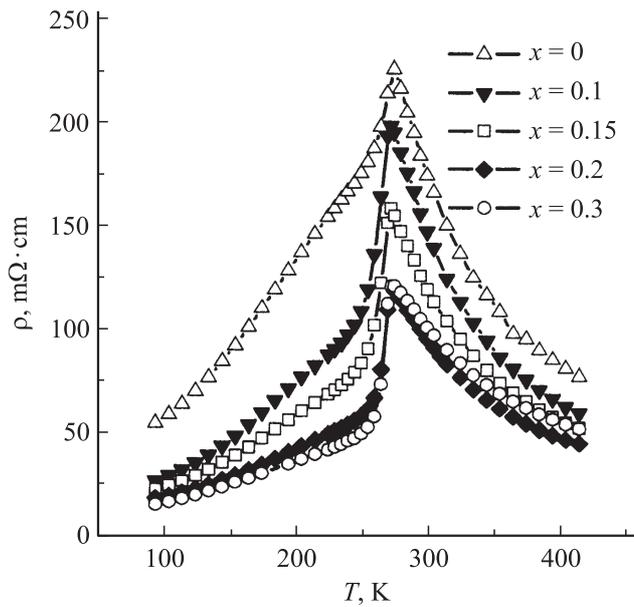


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$.

Таблица 2. Электрические, магнитные, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамических образцов $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$

x	ρ , mΩ·cm	E_a , meV	T_c , K (ΔT_c)	FM, %	F, MHz	MR, %	
						при T_p	77 K
0	230	150	235–275 (40)	38	374.9	10	16.8
0.1	200	120	250–275 (25)	47	374.7	20	15.1
0.15	160	110	250–275 (23)	45	374.3	21	14.8
0.2	125	100	250–270 (20)	43	373.8	22.5	14.6
0.3	120	90	230–265 (35)	37	373.6	27.5	13.9

Сверхстехиометрический марганец и дефектность перовскитовой структуры должны влиять на электрические и магнитные свойства редкоземельных манганитов.

2.2. Транспортные свойства

Температурную зависимость удельного сопротивления ρ керамических образцов $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ с $x = 0-0.2$ иллюстрирует рис. 2. Температура фазового перехода металл-полупроводник $T_{ms} = 275$ К слабо изменяется с x . Величина ρ заметно уменьшается с ростом x (рис. 2, табл. 2): от 230 mΩ·cm ($x = 0$) до 200 mΩ·cm ($x = 0.1$), 125 mΩ·cm ($x = 0.2$) и 120 mΩ·cm ($x = 0.3$). Такое понижение ρ связано с повышением концентрации носителей заряда, которыми являются ионы $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$, ответственные за транспортные и магнитные свойства.

Важной характеристикой электрических свойств является энергия активации E_a , рассчитанная для прыжкового механизма электропроводности из уравнения [27]: $\rho = (kT)/(ne^2D) \exp(E_a/kT)$, где $D = a^2v$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация. Уменьшение E_a при росте x от 150 meV ($x = 0$) до 120 meV ($x = 0.1$), 100 meV ($x = 0.2$) и 90 meV ($x = 0.3$), возможно, тоже связано с повышением концентрации носителей заряда, способствующей повышению электропроводности и снижению энергетического барьера для высокочастотного электронного сверхобмена $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$.

2.3. Магнитные и магниторезистивные свойства

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}$ приведены на рис. 3. Температура фазового перехода ферро-парамагнетик T_c , определенная по пику $4\pi N\chi_{ac}$ и полному переходу в парамагнитное состояние, изменяется от $T_c = 235-275$ К ($x = 0$) до 250–275 К ($x = 0.1$), 250–270 К ($x = 0.2$) и 230–265 К ($x = 0.3$). Слабое изменение T_c объясняется слабым изменением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} , которое оказалось оптимальным и максимальным для $x = 0.1$. Образцам этого состава, однофазность которых подтверждена и нейтронографическими данными [28], в нашем случае соответствуют также максимальное значение $4\pi N\chi_{ac}$ и соответственно количества ферромагнитной фазы (вставка на рис. 3). Это авторы объясняют максимальной комплексностью В-подрешетки при оптимальном соотношении Mn^{3+}/Mn^{4+} (см. табл. 1).

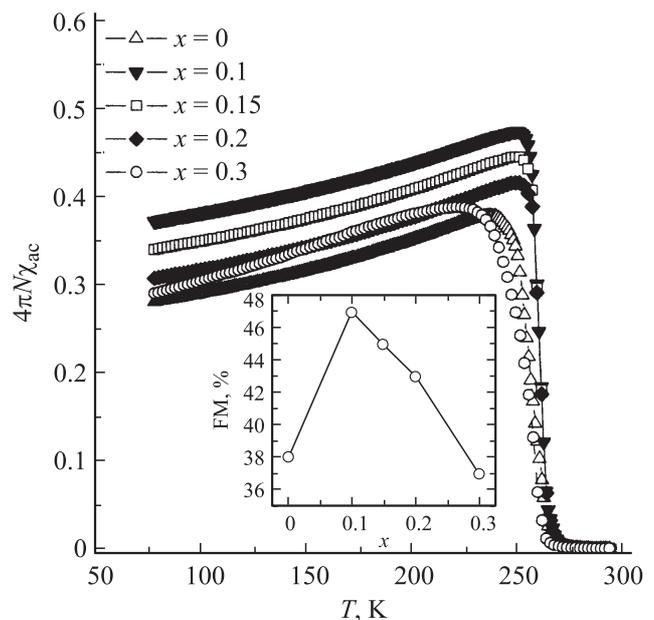


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$. На вставке показана концентрационная зависимость количества ферромагнитной фазы (FM).

Представляют интерес полевые зависимости $4\pi N\chi_{ac}$ (рис. 4). Низкие значения коэрцитивной силы $H_c = 50-100$ Ое свидетельствуют о том, что исследуемые образцы относятся к магнитомягким материалам. Увеличение H_c от 50 Ое ($x = 0$) до 80 Ое ($x = 0.1$) и 100 Ое ($x = 0.2$ и 0.3) можно объяснить уменьшением размера кристаллитов, связанным с изменением интенсивности процесса рекристаллизации при спекании, на которую, в свою очередь, влияет и дефектность перовскитовой структуры. Отсутствие аномального гистерезиса, который ранее наблюдали в самодопированных $La_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ [17] и допированных Sr^{2+} [29,30] манганит-лантановых перовскитах (ромбоэдрической структуры), содержащих сверхстехиометрический марганец, авторы объясняют несколькими факторами. Во-первых, достаточно высокой концентрацией катионных вакансий и отсутствием Mn^{2+} в А-позициях при такой высокой концентрации катионных вакансий. Во-вторых, орторомбическим ($\alpha = 90^\circ$), а не ромбоэдрическим ($\alpha \neq 90^\circ$) типом перовскитовой структуры. В-третьих, недостаточно высокой температурой спекания, т. е. концентрацией анионных вакансий. Поэтому, по нашему мнению, необходимыми и достаточными условиями аномального гистерезиса, обусловленного однонаправленной обменной анизотропией взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитного кластера, являются не только наличие таких магнитных фаз, но также ромбоэдрический тип перовскитовой структуры и определенная концентрация анионных вакансий.

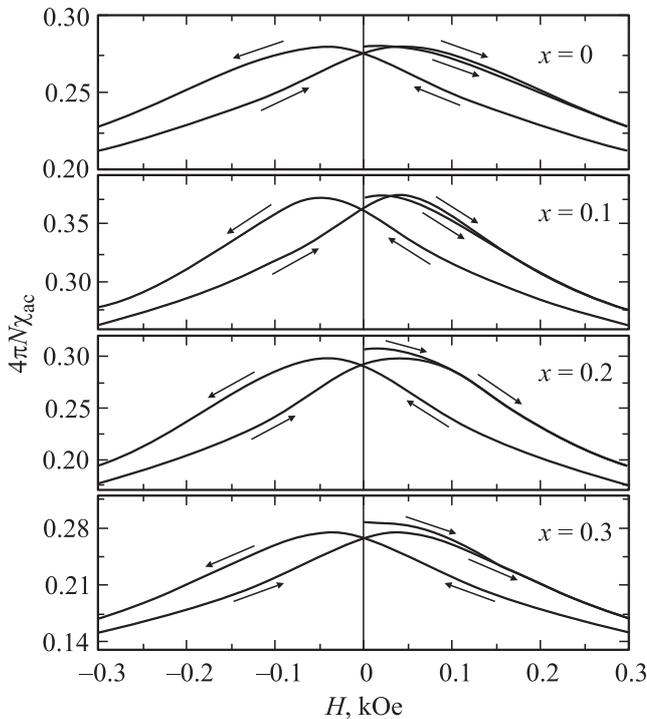


Рис. 4. Полевая зависимость (магнитный гистерезис) абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости при 77 К в слабых полях.

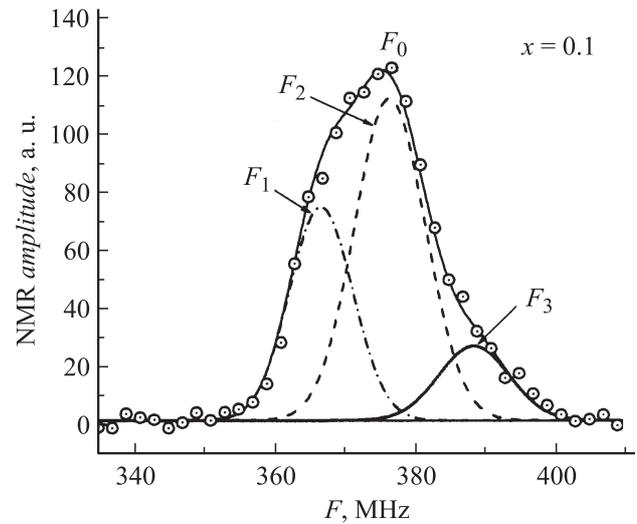


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{55}Mn (77 К) керамического образца $(La_{0.7}Ca_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ для $x = 0.1$.

Ценную информацию о неоднородности локальных состояний ионов марганца дают исследования ЯМР ^{55}Mn [31,32], спектр которого для $x = 0.1$ приведен на рис. 5. Широкий асимметричный спектр свидетельствует о высокочастотном электронном сверхобмене ионов $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ и неоднородности магнитных и валентных состояний этих ионов. Такая неоднородность обусловлена различным их окружением в связи с неравномерностью распределения ионов и дефектов (анионных и катионных вакансий). Наиболее вероятное разложение спектров на 3 (или 4) компонента вызвано такой неравномерностью распределения. Так, низкочастотному спутнику ($F_1 = 366$ МГц) соответствуют ионы повышенной валентности ($Mn^{\sim 3.8+}$) с минимальным магнитным моментом ($3\mu_B$ — для Mn^{4+}). В окружении этих ионов, согласно принципу локальной электронной нейтральности, должны находиться ионы Ca^{2+} и $V^{(c)}$. Максимальному по интенсивности основному спектру с $F_2 = 374.7$ МГц соответствуют ионы $Mn^{\sim 3.6}$, в окружении которых преобладают ионы La^{3+} . Высокочастотный спутник ($F_3 = 388$ МГц) получен от ионов $Mn^{\sim 3.3+}$ пониженной валентности с максимальным магнитным моментом ($4\mu_B$ — для Mn^{3+}). Вблизи этих ионов должны находиться анионные вакансии.

Поскольку редкоземельные манганиты вызывают повышенный интерес в связи с колоссальным магниторезистивным эффектом, на рис. 6 приведены температурные зависимости MR-эффекта, измеренного при $H = 0$ и 5 Ое. Один — четко выраженный при T_p (вблизи T_{ms} и T_c), обусловлен рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры. Другой — в низкотемпературной области ($T < 200$ К), который повышается с понижением температуры измерения и связан с тунелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Температура первого MR-эффекта при $T_p = 265-270$ К практически не зависит от x . Величина этого эффекта с ростом

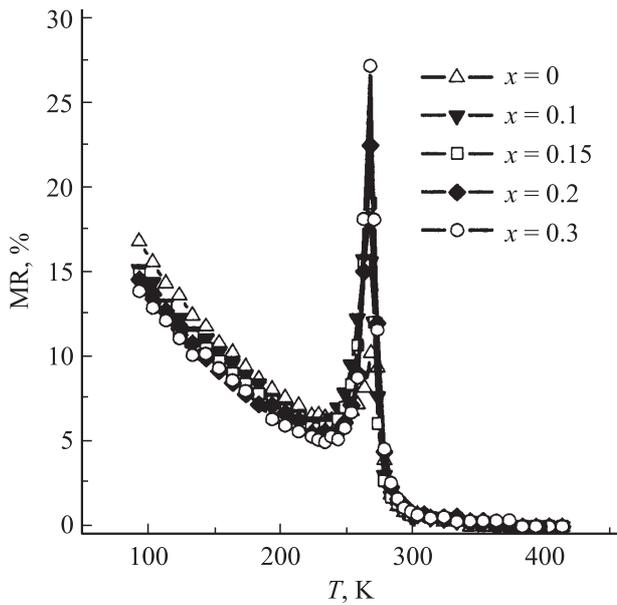


Рис. 6. Температурные зависимости MR-эффекта ($H = 5 \text{ kOe}$) керамических образцов.

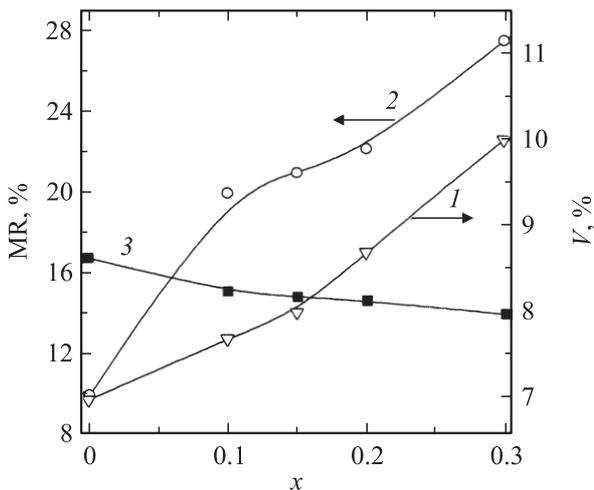


Рис. 7. Влияние сверхстехиометрического марганца x на концентрацию вакансий (V) и MR-эффект при T_p (2) и 77 К (3) в $(\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$.

содержания сверхстехиометрического марганца (и дефектности структуры) заметно увеличивается (рис. 6): от 10% ($x = 0$) до 21% ($x = 0.1$), 22.5% ($x = 0.2$) и 27.5% ($x = 0.3$). Это имеет важное практическое значение при создании высокочувствительных сенсоров тока и магнитного поля [6,33].

Представляет интерес взаимосвязь состав–дефектность структуры–свойства, которую отражает рис. 7. Так, повышение содержания сверхстехиометрического марганца x приводит к росту концентрации вакансий (кривая 1) и увеличению магниторезистивного эффекта при T_p (кривая 2). Поскольку этот эффект связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях перовскитовой структуры, причиной

таких неоднородностей в нашем случае являются вакансии. Надо полагать, что анионные и катионные вакансии способствуют плоскостному расслоению наноструктурной масштабности. Уменьшение с ростом x низкотемпературного MR-эффекта (кривая 3), связанного с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, обусловлено изменением размера кристаллитов и ширины межкристаллитных зон.

Заключение

На основании рентгеноструктурных, резистивных, магнитных ($4\pi N\chi_{\text{ac}}$), ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивных исследований керамических образцов $(\text{La}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ ($x = 0-0.3$), синтезированных при 900°C, 950°C и спеченных при 1220°C, установлены закономерности влияния сверхстехиометрического марганца на их структуру и свойства.

Согласование концентрационных изменений параметра кубической перовскитовой структуры и ее среднего ионного радиуса получено, если с ростом x повышается концентрация анионных, катионных вакансий и наноструктурных кластеров с Mn^{2+} в А-позициях.

Температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферро–парамагнетик T_c слабо зависят от x , а удельное сопротивление и энергия активации существенно уменьшаются вследствие изменения дефектности перовскитовой структуры.

Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном сверхобмене $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и неоднородности магнитных и валентных состояний этих ионов вследствие неравномерности распределения ионов и дефектов. Уменьшение основной резонансной частоты с ростом x объяснено изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и повышением концентрации вакансий, ослабляющих электронный высокочастотный сверхобмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Наблюдается два вида магниторезистивного эффекта. Один — вблизи T_{ms} и T_c , обусловленный рассеянием на наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры, существенно увеличивается с x . Другой — в низкотемпературной области, который связан с туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах, слабо уменьшается с ростом x .

Установлена корреляция между содержанием сверхстехиометрического Mn, дефектностью перовскитовой структуры и величиной магниторезистивного эффекта, особенно вблизи фазовых переходов.

Список литературы

[1] Flexandrov A.S., Bratkovsky A.M. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. N 1. P. 141–144.
 [2] Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // Phys. Rep. 2001. Vol. 344. P. 1–153.

- [3] *Salamon M.B., Jaime M.* // Phys. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. N 1. P. 583–628.
- [4] *Nagaev E.L.* // Phys. Rep. 2001. Vol. 346. N 6. P. 387–531.
- [5] *Valencia S., Balcells L., Martínez B., Fontcuberta J.* // J. App. Phys. 2003. Vol. 93. N 10. P.8059–8062.
- [6] *Пащенко В.П., Носанов Н.И., Шемяков А.А.* Патент Украины, UA 45153. Бюл. № 9. 2005.
- [7] *Yang F., Méchin L., Routoure J.-M., Guillet B.* et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. N 2. P. 024 903–024 909.
- [8] *Пащенко В.П., Харцев С.И., Черенков О.П.* и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1509–1515.
- [9] *Дьяконов В.П., Пащенко В.П., Зубов Э.Е.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 870–876.
- [10] *Pashchenko V.P., Shemyakov A.A., Prokopenko V.K.* et al. // JMMM. 2000. Vol. 220. N 1. P. 52–58.
- [11] *Dyakonov V.P., Fita I., Zubov E.* et al. // JMMM. 2002. Vol. 246. N 1–2. P. 40–53.
- [12] *Mira J., Rivas J., Rivadulla F.* et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 5. P. 2998–3001.
- [13] *Mandal P., Ghosh B.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. N 1. P. 014 422-1-8.
- [14] *Loudon J.C., Cox S., Williams A.J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. N 9. P. 097 202-1-1.
- [15] *Shannon R.D.* // Acta Crystallorg. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
- [16] *Abramov V.S., Pashchenko V.P., Khartsev S.I.* et al. // Funct. Mater. 1999. Vol. 6. N 1. P. 64–73.
- [17] *Пащенко А.В., Пащенко В.П., Ревенко Ю.Ф.* и др. // Металлофиз. новейш. технологии. 2010. Т. 32. № 4. С. 487–504.
- [18] *Laiho P., Lisunov K.G., Lahderanta E.* et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2003. Vol. 64. P. 2313–2319.
- [19] *Krivoruchko V.N., Pashchenko V.P., Medvedev Yu.V.* et al. // Phys. Lett. A. 1998. Vol. 245. N 1–2. P. 163–166.
- [20] *Пащенко А.В., Пащенко В.П., Шемяков А.А.* и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1257–1263.
- [21] *Пащенко В.П., Kakazei G., Шемяков А.А.* и др. // ФНТ. 2004. Т. 30. № 4. С. 403–410.
- [22] *Abou-Ras D., Boujelben W., Cheikh-Rouhou A.* et al. // JMMM. 2001. Vol. 233. N 3. P. 147–154.
- [23] *de Jong M.P., Bergenti I., Osikowicz W.* et al. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. N 5. P. 052 403-1-4.
- [24] *Пащенко А.В., Пащенко В.П., Прокопенко В.К.* и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 720–729.
- [25] *Зубов Э.Е., Дьяконов В.П., Шимчак Г.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. Вып. 6. С. 1212–1225.
- [26] *Dezanneau G., Sin A., Roussel H.* et al. // Sol. State Commun. 2002. Vol. 121. N 2–3. P. 133–137.
- [27] *Mott N.F.* // Adv. Phys. 2001. Vol. 50. N 7. P. 865–945.
- [28] *Bažela W., Dyakonov V., Pashchenko V.* et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2003. Vol. 236. N 2. P. 458–461.
- [29] *Довгий В.Т., Линник А.И., Пащенко В.П.* и др. // ФНТ. 2003. Т. 29. № 4. С. 380–386.
- [30] *Пащенко А.В., Пащенко В.П., Сильчева А.Г.* и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 2. С. 289–295.
- [31] *Savosta M.M., Novák P.* // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. N 13. P. 137 204–137 208.
- [32] *Пащенко В.П., Шемяков А.А., Пащенко А.В.* // ФНТ. 2007. Т. 33. № 33. С. 870–880.
- [33] *Носанов М.И., Пащенко В.П., Шемяков А.А.* Патент UA № 57648. Бюл. № 4. 2006.