

# Влияние изовалентного легирования пленок манганитов $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) на оптические, магнитооптические и транспортные свойства вблизи перехода металл–изолятор

© Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганьшина\*, А.Р. Кауль\*, О.Ю. Горбенко\*,  
Е.В. Мостовщикова, А.В. Телегин, А.Н. Виноградов\*, И.К. Родин\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

E-mail: suhorukov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 октября 2003 г.)

Исследованы оптические, магнитооптические и электрические свойства эпитаксиальных пленок  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), выращенных методом химического осаждения из паровой фазы металл-органических соединений на подложках  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ . Показано, что вследствие уменьшения среднего радиуса катиона при изовалентном замещении La ионами Pr происходит уменьшение температуры Кюри, температуры перехода металл–диэлектрик, температуры максимумов магнитопротекания и магнитосопротивления. Значения этих температур слабо зависят от типа подложки. Замена La на Pr не изменяет вида спектральных зависимостей экваториального эффекта Керра. В области концентраций  $x \leq 0.50$  максимальные значения эффекта Керра и МТ меняются незначительно, что связано с существованием при низких температурах однофазной ферромагнитной металлической области. Для пленок с  $x = 0.75$  получено доказательство наличия ферромагнитных металлических капель в антиферромагнитной изолирующей матрице. Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что наноскопические магнитные и электронные неоднородности существуют и в однофазной металлической области, и в пленке с  $x = 1$ , которая является антиферромагнитным диэлектриком.

Работа поддержана ФЦНТП-40.012.1.1.1153-7/03, РФФИ-02-02-16429, РФФИ-03-02-06032, РФФИ-03-02-06301 и РФФИ-02-03-33258, проектом ООФА РАН.

## 1. Введение

Явление колоссального магнитосопротивления (MR — magnetoresistance) и эффект гигантского магнетопропускания света (МТ — magnetotransmission) в манганитах лантана со структурой перовскита открывают широкие возможности использования этих материалов в качестве записывающей среды, приемников электромагнитного излучения [1] и для создания ряда управляемых магнитным или тепловым полем оптоэлектронных устройств, работающих в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра [2]. Оба явления связаны с переходом металл–изолятор (МИ — metal-insulator), наблюдаемым вблизи температуры Кюри, и являются весьма информативными при изучении зарядово-неоднородных состояний в манганитах [3]. При отклонении от стехиометрии [3] и при неизовалентном легировании антиферромагнитного диэлектрика  $\text{LaMnO}_3$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  увеличивается объем ферромагнитной фазы, температура Кюри ( $T_C$ ) и температура перехода металл–изолятор ( $T_{MI}$ ). Изменения магнитных и электрических свойств в манганитах зависят от концентрации вакансий и уровня легирования, т. е. от соотношения концентраций ионов  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

Существенные изменения температуры Кюри и соотношения объемов ферромагнитной (ФМ) и антиферромагнитной (АФМ) фаз происходят и при изовалентном легировании. Так, в оптимально легирован-

ном манганите  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  при замещении  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Pr}^{3+}$  происходит переход от ФМ металлического состояния к АФМ изолирующему [4]. В этой системе  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с ростом концентрации празеодима уменьшаются валентные углы Mn–O–Mn, вследствие меньшего, чем у  $\text{La}^{3+}$ , ионного радиуса  $\text{Pr}^{3+}$ , но не меняется соотношение  $\text{Pr}^{3+}$ , но не меняется соотношение  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  [5]. Фазовая диаграмма, построенная на основе изучения дифракции нейтронов [4], определяет область концентраций  $x < 0.6$ , как область существования однородного ФМ металла, область  $x > 0.8$  приписывается однородному изолятору со скошенной АФМ структурой. В диапазоне концентраций  $0.6 \leq x \leq 0.8$  реализуется макроскопически неоднородное магнитное состояние, которое представляет собой смесь ФМ и АФМ фаз.

Цель настоящей работы — изучение эволюции магнитной и электронной подсистем эпитаксиальных пленок  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при легировании Pr и влияния природы подложки на магнитосопротивление и магнитопротекание пленок. Для выполнения поставленной задачи используется комплексный подход, сочетающий электрические, оптические и магнитооптические измерения. Первые дают усредненные по объему характеристики материала, вторые позволяют выделить вклад в поглощение света от отдельных областей с повышенной проводимостью, последние дают информацию о магнитной подсистеме.

Значения приведенных параметров ( $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ) и среднего объема  $(a'b'c')^{1/3}$  кристаллических решеток пленок, максимальных величин МТ при  $\lambda \sim 6.7 \mu\text{m}$  и MR в магнитном поле 8 кОе, эффективной температуры Кюри ( $T_C^*$ ), температур максимумов МТ и MR пленок различных составов на монокристаллических подложках  $\text{LaAlO}_3$  (LAO),  $\text{SrTiO}_3$  (STO) и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (ZYO)

Состав пленки / подложки	$a'$ , $b'$ , Å	$c'$ , Å	$(a'b'c')^{1/3}$ , Å	МТ, %	MR, %	$T_C^*$ , К	$T_{\text{TM}}^{\text{max}}$ , К	$T_{\text{MR}}^{\text{max}}$ , К
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.862	3.872	$3.865 \pm 1$	26	44	273	249	250
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.868	3.859	$3.865 \pm 2$	25	33	259	259	255
$(\text{La}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.856	3.869	$3.860 \pm 1$	30	68	211	213	211
$(\text{La}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.864	3.855	$3.861 \pm 2$	25	45	214	215	214
$(\text{La}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZYO}$	3.864	3.858	$3.861 \pm 1$	25	19	211	211	211
$(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.848	3.869	$3.855 \pm 1$	26	65	176	176	175
$(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.861	3.848	$3.856 \pm 1$	23	60	179	180	177
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.841	3.866	$3.850 \pm 2$	4	21	79	103	< 95
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.858	3.835	$3.850 \pm 1$	4		85	108	< 95
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.839	3.858	$3.845 \pm 2$					
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.852	3.835	$3.846 \pm 2$					
Неотожженные								
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LAO}$	3.841	3.867	$3.850 \pm 2$	10	45	97	120	115
$(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{STO}$	3.860	3.834	$3.851 \pm 1$	2	40	97	120	137

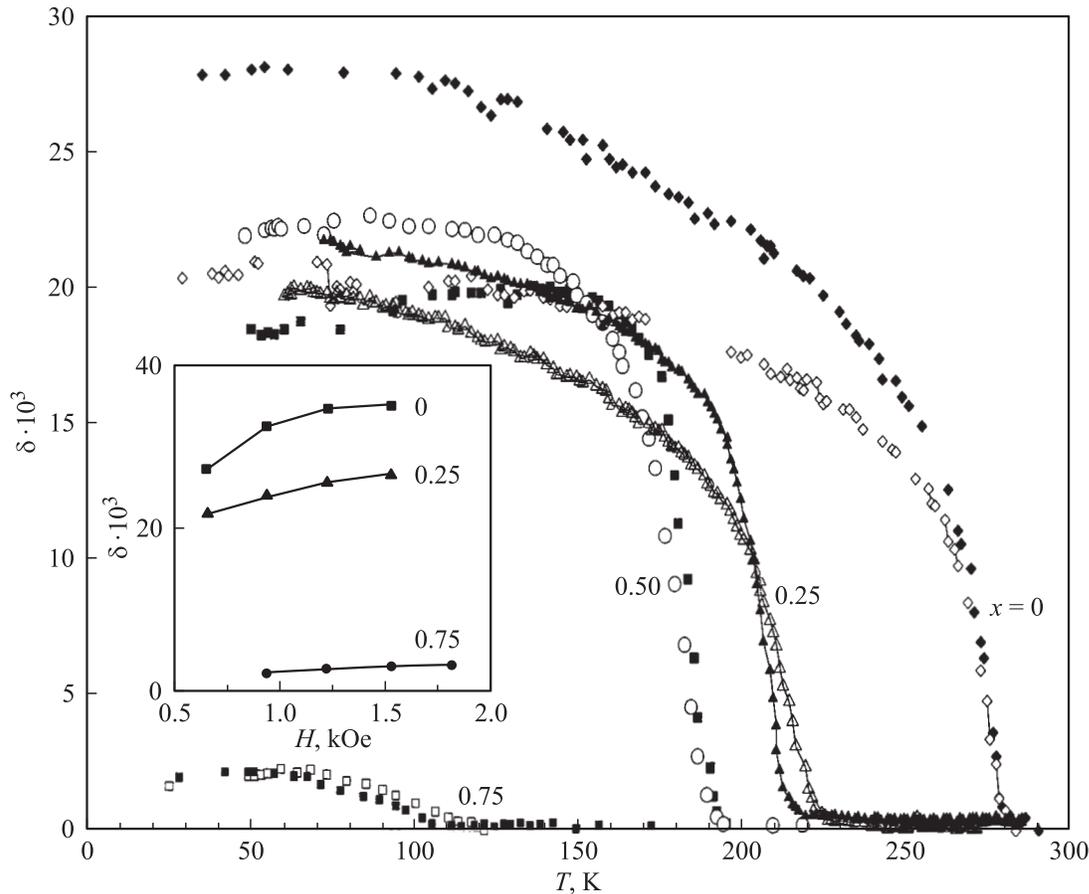
## 2. Образцы и условия эксперимента

Эпитаксиальные пленки  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) (LPC) толщиной 300 nm выращены методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) на монокристаллических перовскитных подложках  $\text{SrTiO}_3$ , (STO) и  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) с ориентацией (001) при температуре подложек  $750^\circ\text{C}$  и парциальном давлении кислорода  $P = 0.003 \text{ atm}$ . Пленка состава  $x = 0.25$  была выращена на подложке  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (ZYO) со структурой флюорита. Одинаковая толщина пленок обеспечивалась одинаковой скоростью подачи реагентов при осаждении в диффузном режиме. Для достижения однородной стехиометрии по кислороду пленки в течение часа отжигались в потоке кислорода при атмосферном давлении и температуре  $750^\circ\text{C}$ . С целью изучения роли отжига в формировании свойств пленок, по составу близких к порогу перколяции, дополнительно исследовались свойства неотожженных пленок с  $x = 0.75$ , выращенных на подложках LAO и STO. В таблице представлены приведенные параметры кристаллической решетки ( $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ) и псевдокубического параметра перовскитного куба  $(a'b'c')^{1/3}$  пленок, выращенных на подложке STO (кубическая структура,  $a = 3.903 \text{ Å}$ ), на псевдокубической подложке LAO ( $a = 3.788 \text{ Å}$ ) и для состава  $x = 0.25$  на подложке ZYO (кубическая структура,  $a = 5.14 \text{ Å}$ , что соответствует диагонали грани перовскитного куба —  $a/(2)^{1/2}$ ). Ориентационные отношения между пленками и подложками были получены из данных рентгенографии: (001)[100] STO || (001)[100] LPC, (001)[100] LAO || (001)[100] LPC, (001)[110] ZYO || 110[111] LPC. Соответствие приведенных параметров параметрам орторомбической ячейки ( $a, b, c$ ) следующие: для пленок на STO  $c' = c/2$ ,  $(a' + b')/2 =$

$= (a + b)/(2 \cdot 2^{1/2})$ ; для пленок на LAO  $(a' + b')/2 = (a + b)/(4 \cdot 2^{1/2}) + c/4$ ,  $c' = (a + b)/2 \cdot 2^{1/2}$ ; для пленки на ZYO  $c' = (a + b)/2 \cdot 2^{1/2}$ ,  $(a' + b') = (a + b)/(4 \cdot 2^{1/2}) + c/4$ . Разные значения  $a, b, c$  пленок на разных подложках свидетельствуют о наличии остаточных напряжений между пленкой и подложкой, которые носят упругий характер, так как средний объем перовскитного куба  $(a'b'c')^{1/3}$  практически совпадает в пленках на разных подложках (см. таблицу). После отжига в кислороде в пленках происходит релаксация напряжений и, возможно, некоторое изменение кислородной стехиометрии. В работе [6] описаны условия приготовления пленок и приведены данные рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии и электронной микроскопии, указывающие на структурную и химическую однородность образцов. Эталонном при определении химического состава пленок служила керамика того же состава.

Экваториальный эффект Керра (ТКЕ — transversal Kerr effect) измерялся в энергетическом диапазоне 1.0–3.8 eV, температурном интервале 20–300 K и магнитных полях до 3.5 кОе, приложенных в плоскости пленки. Экспериментально определялось относительное изменение интенсивности отраженного от пленки света  $\delta = [I_H - I_0]/I_0$ , где  $I_H$  и  $I_0$  — интенсивности отраженного света при наличии и в отсутствие магнитного поля. Более подробно методика измерения ТКЕ описана в работе [7]. Электросопротивление пленок измерялось двухконтактным методом в температурном интервале 77–300 K и в магнитных полях до 10 кОе, направленных перпендикулярно току, перпендикулярно и вдоль плоскости пленки. Серебряные контакты припаивались к пленкам индиевым припоем с помощью ультразвукового паяльника.

Спектры поглощения пленок в температурном интервале 80–295 K и в магнитных полях до 8 кОе, на-



**Рис. 1.** Температурные зависимости ТКЕ при энергии 2.8 eV пленок  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) на подложках STO (светлые символы) и LAO (темные символы) в магнитном поле 380 Oe. На вставке — полевые зависимости ТКЕ при 2.8 eV и 77 K пленок с различной концентрацией Pr на подложках LAO.

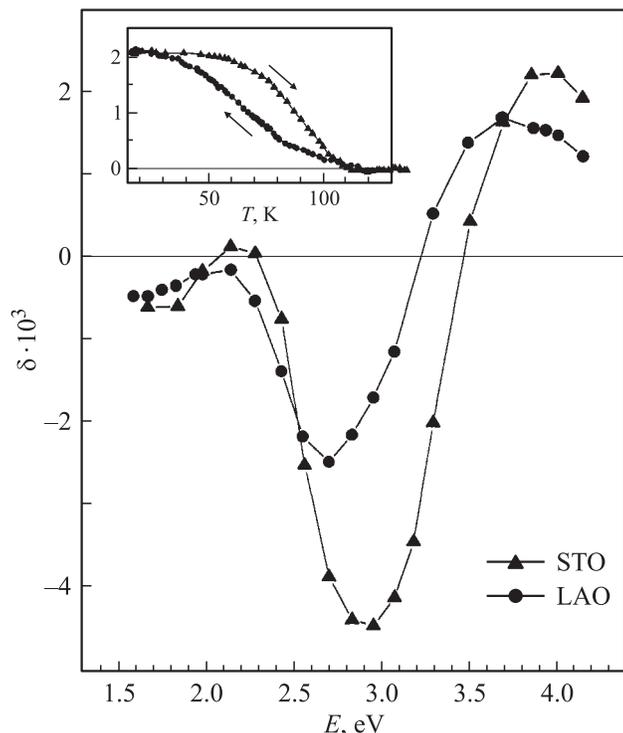
правленных вдоль и перпендикулярно плоскости пленки, исследовались в энергетическом диапазоне 0.1–1.4 eV на автоматизированном ИК спектрометре. Температурные зависимости ТКЕ, интенсивности прошедшего через пленку света (пропускания), МТ, электросопротивления и MR измерялись в режиме нагрева со скоростью  $\sim 1\text{--}3$  grad/min в температурном интервале 77–295 K. Полевые зависимости МТ и MR измерялись при температурах их максимальных значений в полях до 10 kOe.

### 3. Результаты исследований

**3.1. Эффект Керра.** Температурные зависимости ТКЕ пленок при энергии 2.8 eV в магнитном поле 380 Oe представлены на рис. 1. Увеличение концентрации Pr приводит к уменьшению температуры ферромагнитного упорядочения  $T_C^*$  (см. таблицу). Эффективная температура Кюри  $T_C^*$  определялась как температура минимума производной  $d(\delta)/dT$ , поскольку  $\delta(T)$  соответствует температурной зависимости намагниченности. Определенные таким образом эффективные температуры Кюри оказываются немного выше в пленках, выращенных на

подложках STO, по сравнению с пленками на LAO и ZYO. Для всех образцов температурные зависимости ТКЕ в режиме охлаждения–нагрев показывают гистерезисное поведение. Характер гистерезиса, его знак и ширина зависят от концентрации Pr, микроструктуры пленок и вида подложки [8,9]. Такое поведение может свидетельствовать о том, что переход в магнитоупорядоченное состояние в системе LPC является переходом первого рода.

Спектральные зависимости ТКЕ в области низких температур, т. е. после перехода в металлическое состояние, были подобны для всех пленок и соответствовали виду спектров, полученных для керамических образцов [10]. Как было показано в [11], за магнитооптическую активность манганитов ответственны переходы в октаэдрических комплексах  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , с которыми связываются уникальные свойства этих оксидов. Замена La на Pr приводит, скорее, к повороту и наклону октаэдров  $[MnO_6^{9-}]$ , чем к их деформации, и не изменяет соотношения  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ , что согласуется с изовалентным легированием манганита. Величина ТКЕ сильно уменьшается для отожженных и неотожженных образцов с  $x = 0.75$ . При этом для неотожженных пленок на



**Рис. 2.** Спектральные зависимости ТКЕ для неотожженных пленок состава  $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  на подложках LAO и STO. На вставке — температурная зависимость ТКЕ для пленки на STO, направление изменения температуры показано стрелками.

разных подложках величина эффекта и вид спектральной зависимости ТКЕ различны (рис. 2). Для всех образцов с  $x = 0.75$  наблюдался обратный температурный гистерезис, т.е. эффект при охлаждении был меньше.

Полевая зависимость ТКЕ для 77 К пленок с  $x \leq 0.5$  имеет характерное для ферромагнетиков насыщение в малых полях  $\sim 1.2$  кОе (например, вставка на рис. 1 для пленок с  $x = 0$  и 0.25 на LAO). Близкая к линейной зависимость  $\delta(H)$  в пленке с  $x = 0.75$  указывает на преимущественно АФМ характер магнитного упорядочения в этих пленках, но довольно большая величина амплитуды ТКЕ в малых полях указывает на наличие доли ФМ фазы.

**3.2. Электросопротивление и магнитосопротивление.** Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  пленок LPC, представленные на рис. 3, показывают наличие перехода МІ в составах  $x \leq 0.5$ , в неотожженных пленках с  $x = 0.75$  на обеих подложках и в отожженной пленке с  $x = 0.75$  на STO, т.е. металлический ход  $\rho(T)$  ниже  $T_C$  меняется на полупроводниковый выше  $T_C$ . Температура перехода МІ уменьшается с ростом концентрации Pr и имеет более высокие значения в пленках на подложках STO. Наиболее сильное различие температур перехода МІ для пленок на разных подложках проявляется для состава  $x = 0.75$ . В отожженной пленке с  $x = 0.75$  на LAO и в

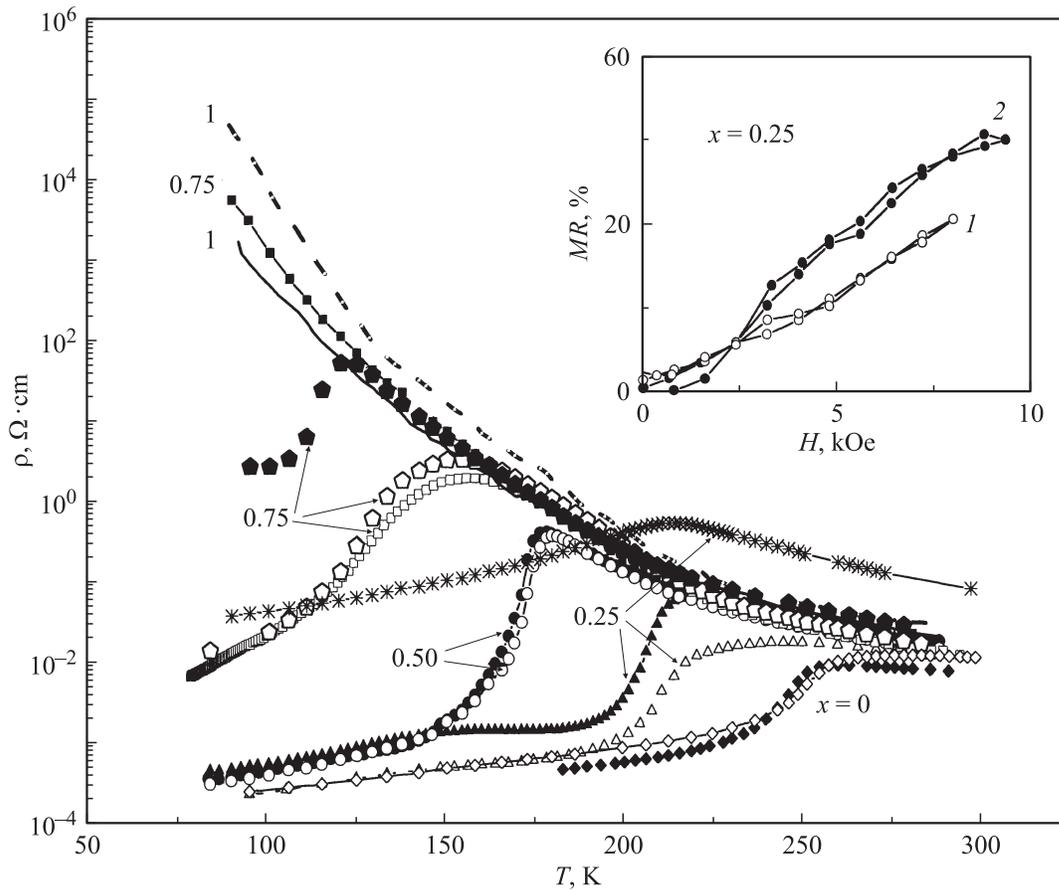
пленках с  $x = 1$  переход МІ в исследованном температурном интервале отсутствует. При 150 К в зависимости  $\rho(T)$  в пленке с  $x = 0.25$  на LAO наблюдается слабая аномалия. Пленка с  $x = 0.25$  на ZYO имеет более высокое сопротивление, чем пленки на перовскитных подложках LAO и STO, особенно в области ФМ упорядочения, и размытый переход МІ.

Температурные зависимости абсолютной величины MR пленок LPC, измеренные в поле 8 кОе, перпендикулярном плоскости пленки, имеют максимумы вблизи  $T_C$  (рис. 4, таблица). Температура максимума магнитосопротивления ( $T_{MR}^{\max}$ ) для пленок на подложке STO выше, чем на подложке LAO. Рост концентрации Pr до  $x = 0.50$  ведет к увеличению MR и уменьшению температуры  $T_{MR}^{\max}$ . Для состава  $x = 0.25$  максимальное MR  $\sim 70\%$  достигается в пленках, выращенных на подложках LAO, а минимальное — на ZYO ( $\sim 19\%$ ). Уменьшение величины MR пленок с  $x = 0.75$ , как и уменьшение максимальной величины ТКЕ в зависимости  $\delta(T)$  этих пленок (рис. 1), связано с уменьшением в них объема ФМ фазы. О наличии малой доли ФМ фазы в составе  $x = 1$  свидетельствует заметная величина MR в температурном интервале 110–150 К (вставка на рис. 4). Следует отметить скачкообразный характер кривой MR(T) при понижении температуры до 150 К с большими по амплитуде скачками и срывами до нуля.

В зависимости MR(T) пленок с  $x \leq 0.50$  кроме основного максимума вблизи  $T_C$  имеется менее интенсивный размытый максимум-спутник (рис. 4). Наибольшая величина спутника  $\sim 12\%$  наблюдается в пленке с  $x = 0.25$  на LAO при  $T \sim 135$  К, в пленках  $x = 0.50$  и 0.25 на STO она составляет  $\sim 4.5\%$  при  $\sim 125$  К, наименьшая величина спутника  $\sim 0.5\%$  получена в пленках  $x = 0$  при  $\sim 165$  К. Кроме максимума в зависимости MR(T) в пленке с  $x = 0.25$  на ZYO при  $T < 170$  К наблюдается монотонный рост MR при понижении температуры. MR достигает  $\sim 10\%$  при 80 К в поле 8 кОе.

Полевые зависимости MR пленок с  $x \leq 0.50$  (например, вставка на рис. 3 для состава  $x = 0.25$ ), измеренные вблизи  $T_C$ , демонстрируют отсутствие гистерезиса и насыщения при приложении магнитного поля как перпендикулярно, так и параллельно плоскости пленки. Магнитосопротивление, измеренное в поле, направленном вдоль плоскости пленки, несущественно превышает значение MR в поле, перпендикулярном плоскости пленки.

**3.3. Оптические свойства.** Общей чертой спектров оптического поглощения (рис. 5) исследованных пленок является рост поглощения света при длинах волн  $\lambda < 4 \mu\text{m}$  ( $E > 0.32$  эВ), обусловленный началом межзонных переходов. На краю фундаментального поглощения в составах с  $x = 0.5$  и 0.75 (отожженные пленки) проявляется полоса при  $1.15 \mu\text{m}$  ( $\sim 1.08$  эВ), интенсивность которой имеет более высокие значения в пленках на подложках STO. При охлаждении образцов до  $\sim T_C$  полоса сдвигается в сторону меньших длин волн, а ниже  $T_C$  — в сторону больших длин волн



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного электросопротивления пленок  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) на подложках STO (светлые символы, сплошная линия для  $x = 1$ ), LAO (темные символы и штриховая линия для  $x = 1$ ), ZYO (звездочки,  $x = 0.25$ ) и неотожженных пленок (пятиугольники,  $x = 0.75$ ). На вставке — полевые зависимости магнитосопротивления, измеренные в максимуме  $MR(T)$ , в пленке  $x = 0.25$  на STO в поле, направленном вдоль (кривая 1) и перпендикулярно (кривая 2) поверхности пленки.

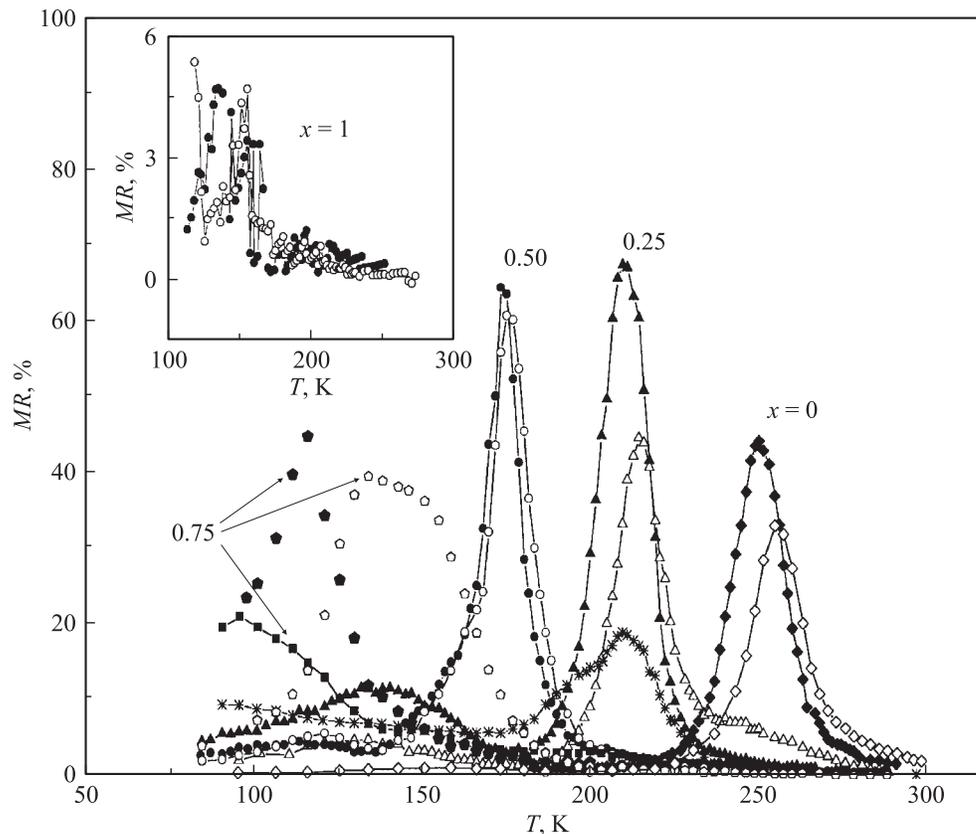
(вставка на рис. 5). В спектрах пленок с  $x = 0$  и 1 эта полоса отсутствует.

При охлаждении пленок с  $x = 1$  от 295 до 80 K поглощение в среднем ИК диапазоне уменьшается, как в обычных полупроводниках (рис. 5). Поглощение пленок с  $x \leq 0.75$  от температуры ведет себя иначе: до  $T_C$  оно уменьшается, а ниже  $T_C$  происходит существенный рост поглощения. Приложение магнитного поля вблизи  $T_C$  еще больше усиливает поглощение пленок с  $x \leq 0.75$  и смещает полосу при  $\sim 1.15 \mu m$  в направлении больших длин волн (рис. 5). На спектры пленок с  $x = 1$  магнитное поле до 8 kOe не оказывает заметного влияния.

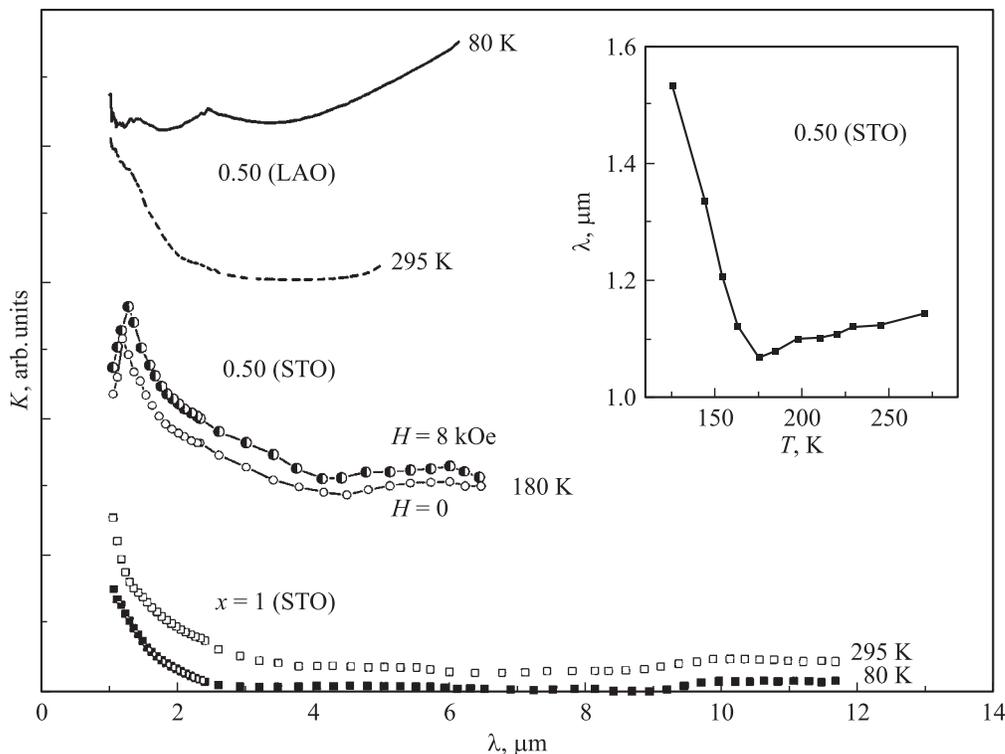
Характер изменения ИК поглощения в пленках от температуры вблизи  $T_C$  и при приложении магнитного поля наглядно демонстрирует температурная зависимость интенсивности прошедшего через пленку света (пропускание)  $I(T)$ , измеренная при фиксированной длине волны  $\lambda \sim 6.7 \mu m$  (рис. 6). Для всех составов, кроме отожженных  $x = 0.75$ , ход кривых  $I(T)$  хорошо согласуется с видом зависимостей  $\rho(T)$  (рис. 3). В пленках с  $x \leq 0.5$  и неотожженных с  $x = 0.75$  при

повышении температуры вблизи температуры Кюри происходит резкое изменение зависимости  $I(T)$ , которое является оптическим аналогом перехода металл–изолятор в зависимости  $\rho(T)$ . Вблизи перехода МИ происходит уменьшение пропускания ИК излучения более чем в 4000 раз. Температура перехода МИ в зависимости  $I(T)$  уменьшается с ростом концентрации Pr, и, как в зависимости  $\rho(T)$ , она имеет более высокие значения в пленках, выращенных на подложках STO. В отожженных пленках  $x = 0.75$  переход МИ в зависимости  $I(T)$  наблюдается в пленках на обеих подложках, несмотря на то что в зависимости  $\rho(T)$  в пленке на LAO переход МИ отсутствует (рис. 3). В образцах с  $x = 1$  зависимости  $I(T)$  и  $\rho(T)$  имеют полупроводниковый ход во всем измеренном температурном интервале.

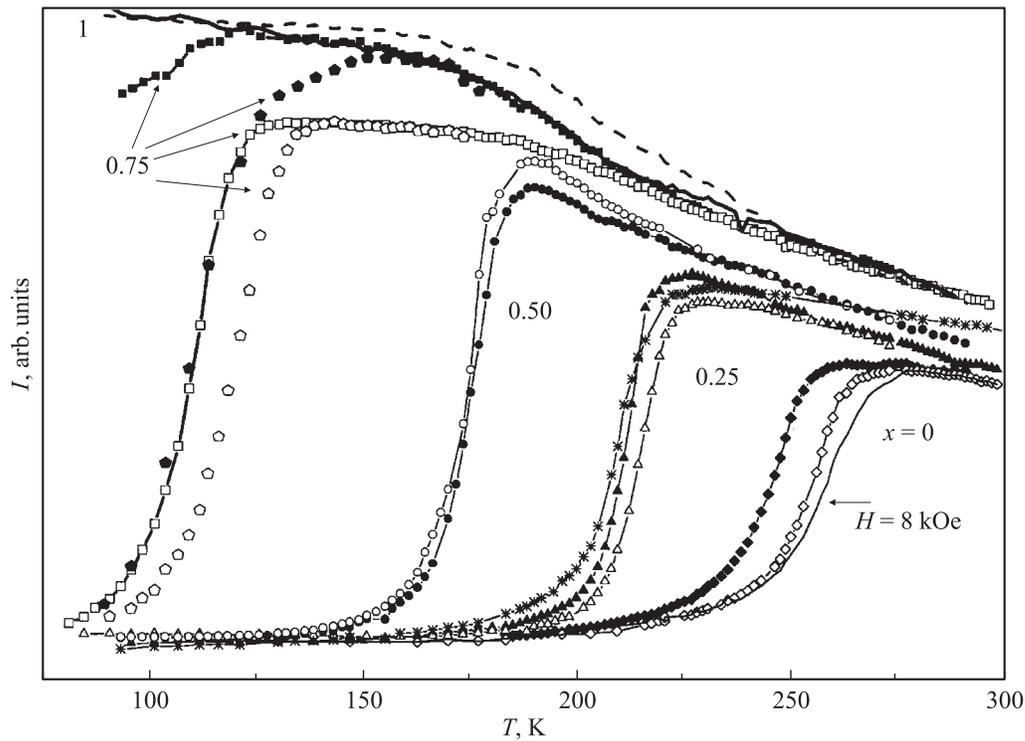
Приложение магнитного поля, так же как и понижение температуры, приводит к уменьшению прозрачности пленки вблизи перехода МИ (например, сплошная линия для пленки с  $x = 0$  на STO на рис. 6), т. е. к появлению эффекта отрицательного магнитопропускания, которое является аналогом магнитосопротивления. Магнитопро-



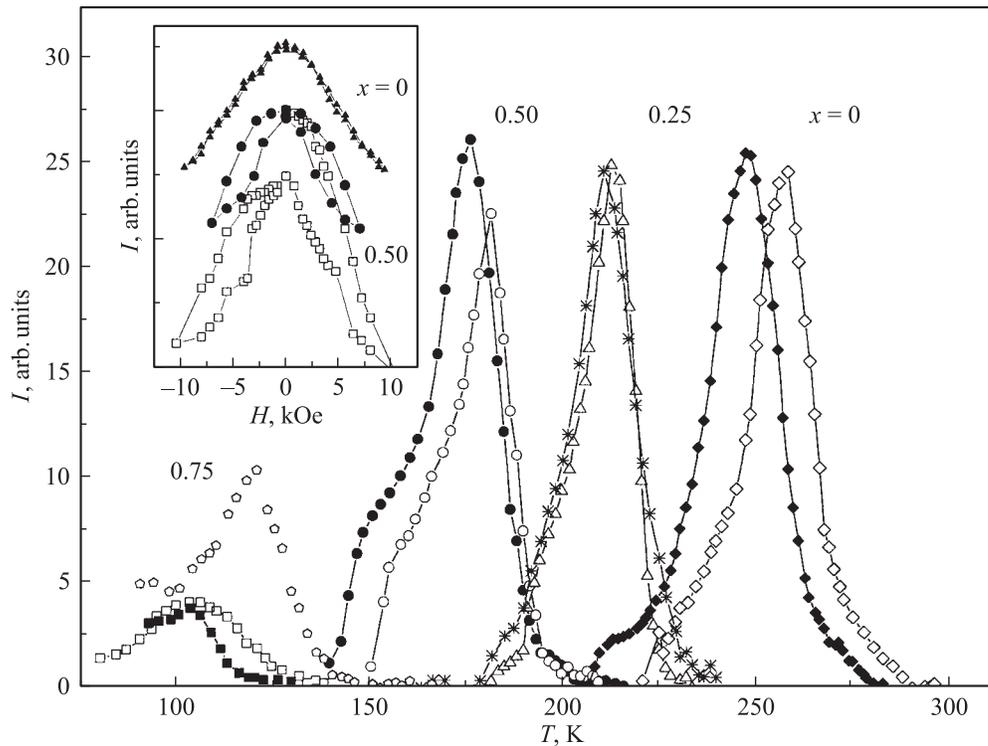
**Рис. 4.** Температурные зависимости MR пленок  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) в магнитном поле 8 кОе, перпендикулярном поверхности пленок, на подложках STO (светлые символы), LAO (темные символы), ZYO (звездочки,  $x = 0.25$ ) и для неотожженных пленок (пятиугольники,  $x = 0.75$ ). На вставке — зависимость  $\text{MR}(T)$  пленок с  $x = 1$ .



**Рис. 5.** Спектры поглощения пленок  $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  на разных подложках и при различных температурах. На вставке — температурная зависимость положения полосы при  $1.15 \mu\text{m}$  в спектре пленки  $x = 0.50$  на STO.



**Рис. 6.** Температурные зависимости пропускания света при  $\lambda \sim 6.7 \mu m$  и  $H = 0$  пленок  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) на подложках STO (светлые символы, сплошная линия для  $x = 1$ ), LAO (темные символы и штриховая линия для  $x = 1$ ), ZYO (звездочки,  $x = 0.25$ ) и неотожженных пленок (пятиугольники,  $x = 0.75$ ); при  $H = 8 kOe$  — тонкая сплошная линия для состава  $x = 0$ .



**Рис. 7.** Температурные зависимости магнитопротекания при  $\lambda \sim 6.7 \mu m$  пленок  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) в магнитном поле 8 kOe, перпендикулярном поверхности пленок, на подложках STO (светлые символы), LAO (темные символы), ZYO (звездочки,  $x = 0.25$ ) и неотожженной пленки с  $x = 0.75$  (пятиугольники). На вставке — полевые зависимости пропускания света при  $\lambda \sim 6.7 \mu m$  пленок с  $x = 0.50$  в магнитном поле, перпендикулярном поверхности пленок (светлые квадраты) и направленном вдоль поверхности (темные кружки). Кривая состава  $x = 0$  смещена вверх (темные треугольники).

пускание — это относительное изменение интенсивности (пропускания) прошедшего через пленку света под действием магнитного поля  $MT = [I_H - I_0]/I_0$ , где  $I_H$  и  $I_0$  — пропускание при наличии и в отсутствие магнитного поля. Температурные зависимости абсолютных значений  $MT$  пленок (рис. 7) имеют такой же вид, что и температурные зависимости абсолютных величин  $MR$  (рис. 4). Так же как  $MR$ , магнитопропускание достигает максимума вблизи  $T_C$ . При увеличении концентрации  $Pr$  до  $x = 0.50$  температура, при которой наблюдается максимум магнитопропускания ( $T_{MT}^{max}$ ), уменьшается, при этом величина  $MT$  меняется незначительно ( $\sim 25\%$ ) в отличие от  $MR$ . Асимметрия кривых  $MT(T)$  пленок с  $x = 0.50$  связана с появлением дополнительной полосы магнитопропускания в виде плеча вблизи 150 К. В отожженных образцах составов с  $x = 0.75$  величина  $MT$  меньше, чем в неотожженных. Пленки, выращенные на подложке STO, имеют более высокие значения температуры максимума  $MT$ , чем пленки на LAO и ZYO ( $x = 0.25$ ). В пленках с  $x = 1$   $MT$  практически не наблюдается (менее 0.5%).

Полевые зависимости пропускания пленок с  $x = 0$  демонстрируют отсутствие гистерезиса и насыщения, а также близкую к линейной зависимость  $I(H)$  в полях выше 1.5 кОе (вставка на рис. 7). Магнитопропускание, как и магнитосопротивление, является четным эффектом по полю. В пленках с  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  (неотожженные) на обеих подложках наблюдается гистерезис зависимости  $I(H)$  в полях до 10 кОе. После снятия поля, направленного перпендикулярно плоскости пленки, пропускание не возвращается к исходному значению. Новое значение пропускания, например, для составов с  $x = 0.50$  уменьшается на  $\sim 17\%$  по сравнению с исходным (вставка на рис. 7), с  $x = 0.75$  (неотожженные) на  $\sim 0.25\%$  и с  $x = 0.25$  на  $\sim 3\%$ . Размагничивание пленок путем коммутации поля не приводит к восстановлению первоначального значения пропускания света. В пленке с  $x = 0.50$  в поле до 8 кОе, но направленном вдоль плоскости пленки, наблюдается гистерезис с возвращением пропускания в исходное значение после смены цикла.

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

Сопоставим результаты наших исследований оптических, магнитооптических свойств и электросопротивления эпитаксиальных пленок  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с данными работы [4], в которой приведена фазовая диаграмма для объемных поликристаллов этой системы. Так же как в работе [4], при изовалентном замещении  $La^{3+}$  ионами  $Pr^{3+}$  рост концентрации празеодима приводит к практически линейному от  $x$  уменьшению  $T_C$  за счет уменьшения радиуса катиона. Для  $La^{3+}$  гольдшмидтовский радиус иона составляет 1.06 Å, для  $Pr^{3+}$  — 1.01 Å. Уменьшение среднего радиуса катиона

$\langle r_a \rangle$  при увеличении концентрации  $Pr$  до  $x = 0.50$  сопровождается усилением локализации носителей заряда, что приводит к падению  $T_C$ , температуры перехода МІ в зависимостях  $\rho(T)$ ,  $I(T)$  и к росту удельного электросопротивления и  $MR$  (таблица, рис. 3, 4, 6). Важно отметить, что одним из основных выводов работы [4] является вывод о существовании областей концентрации празеодима, в которых магнитное и зарядовое состояния считаются однородными ( $x > 0.8$  и  $x < 0.6$ ).

Значения  $T_C$  пленок с  $x \leq 0.50$  (см. таблицу) незначительно превышают  $T_C$  для поликристаллов соответствующих составов [4]. Превышение  $T_C$  может быть связано с различием кислородной стехиометрии пленок и объемных поликристаллов и с проявлением специфики пленочного состояния, обусловленной напряжениями, возникающими на границе пленка–подложка, и градиентом напряжений по толщине пленки. С последним также может быть связано и различие в величинах и в температурах максимумов  $MT$  и  $MR$ , в величинах ТКЕ пленок LPC, выращенных на подложках STO и LAO.

На поверхности раздела пленка–подложка возникают напряжения сжатия (в случае LPC–LAO и LPC–ZYO) или растяжения (LPC–STO), что приводит к появлению составляющих нормальных к этой поверхности. Максимальная амплитуда потенциальной энергии на поверхности раздела составляет  $E_0 = (\mu c')/(2\pi^2) \approx 530 \text{ erg/cm}^2$ , где  $c'$  — приведенный параметр кристаллической решетки в направлении нормали к поверхности пленки,  $\mu$  — модуль жесткости поверхности раздела ( $2.6 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  [12]). В общем случае потенциальная энергия поверхности раздела зависит от параметра  $\beta = 2\pi(c/p)(\lambda_+/\mu)$ , где  $c/p = (a - b)/1/2(a + b)$  — отношение, характеризующее величину несоответствия параметров кристаллических решеток подложки ( $b$ ) и пленки ( $a$ ),  $\lambda_+ = (1 - \sigma_a)/\mu_a + (1 - \sigma_b)/\mu_b$ ,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона [12]. Оценки  $\beta$  при  $x = 0.25$ ,  $\sigma = 0.3$  и  $\mu_a/\mu_b = 1$  дают величины 0.054 для LPC–STO, 0.093 — LPC–LAO и 0.264 — LPC–ZYO. Для всех подложек выполняется условие  $\beta \ll 1$ . Тогда при грубом приближении взаимосвязь критической толщины пленки  $h/a$  и критического несоответствия кристаллических решеток  $f_c = (a - b)/a$  может быть получена из уравнения [12]

$$\ln(2\pi f_c e/(1 - \sigma) + 2\pi(1 - \sigma)^2 h f_c/(1 - 2\sigma)a) = 0, \quad (1)$$

где  $f_c$  для LPC–STO составляет  $\sim 0.01$ , для LPC–LAO — 0.02, для LPC–ZYO — 0.06. Из (1) следует, что наибольшая величина псевдоморфного слоя составляет в пленках на подложках STO  $h/a = 20$ . В пленках на LAO эта величина меньше 10 и наименьшая на ZYO — 2. Эти величины заметно меньше толщины самой пленки, поэтому понятно, что их различие не приводит к значительному изменению критических температур. В то же время возможен небольшой вклад термических напряжений, возникающих за счет разницы в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки.

В пленках LPC при  $x = 0.50$  и  $0.25$  толщиной  $300 \text{ nm}$  наблюдается незначительное различие критических температур  $T_C^*$ , перехода MI,  $T_{MT}^{\max}$  и  $T_{MR}^{\max}$  в зависимости от природы подложки. Существует ряд работ по исследованию пленок  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ , в которых при замене подложки STO на LAO  $T_C$ , температура перехода MI и  $T_{MR}^{\max}$  сместились 1) как в область высоких температур до  $30^\circ$  [13–15], 2) так и в область низких температур [16,17] или 3) оставались практически не измененными [18,19]. Причем в первом и втором случаях  $T_C$  пленок значительно отличаются от значений  $T_C$  на фазовой диаграмме для объемных образцов [4]. В третьем случае, как и в наших исследованиях,  $T_C$  пленок и объемных образцов имеют близкие значения. Во всех работах отмечалась существенная роль напряжений на границе раздела пленка–подложка и двойникового на положение критических температур. В работе [17] замечено значительное влияние отклонения от стехиометрии по кислороду на критические температуры. Мы считаем, что в пленках LPC (001) с  $x \leq 0.50$  при их большой толщине ( $300 \text{ nm}$ ) отклонение от кислородной стехиометрии играет слабую роль в положении критических температур пленок на разных подложках, так же как и вид подложки.

Максимальная чувствительность критических температур и величины MT к кислородной стехиометрии пленок и к типу подложки наблюдается при сравнении свойств отожженных и неотожженных пленок с концентрацией Pr  $x = 0.75$ , соответствующей состоянию с разделением фаз на ФМ металлическую и АФМ изолирующую ( $T_N > T_C$  [4]). В неотожженных пленках, скорее всего, изменяется соотношение концентраций ионов  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  по сравнению с отожженным составом. Такое неизовалентное легирование может приводить к более высоким значениям температуры Кюри, чем для отожженных пленок и к переходу MI для пленок на обеих подложках (рис. 3, 6). Значения  $MT(LAO)$  и  $MR$  также оказываются более высокими, чем для пленок, отожженных в кислороде (см. таблицу). Различия величин MT и изменение величины и вида спектральной зависимости ТКЕ для неотожженных пленок с  $x = 0.75$  на подложках LAO и STO свидетельствует о различной дефектности по кислороду, вероятно, большей в пленке на LAO. В этой пленке величина ТКЕ выше, вследствие большего ферромагнитного вклада. Отжигом в потоке кислорода достигается более однородная стехиометрия пленок. Критические температуры уменьшаются, и выравниваются величины  $MT \sim 4\%$  и ТКЕ. Вместе с тем в отожженных пленках с  $x = 0.75$  в зависимости  $\rho(T)$  (рис. 3) переход MI присутствует только в пленке на подложке STO, а в зависимости  $I(T)$  (рис. 6) переход виден в пленках на обеих подложках. Как нами было показано для манганитов со слабым неизовалентным легированием [3,20], этот факт является прямым доказательством присутствия металлических, не связанных между собой капель в изолирующей матрице. Наличие в пленках с  $x = 0.75$  достаточно больших значений

эффекта Керра (рис. 1), температура появления которого близка к температуре перехода MI в зависимости  $I(T)$ , свидетельствует о том, что металлические области являются ферромагнитными. Таким образом, в пленочных образцах с  $x = 0.75$  наблюдается разделение фаз, так же как в поликристаллах [4]. Причем напряжения растяжения в пленках на подложках STO формируют области более вытянутой формы, которые обеспечивают сквозную проводимость в пленках на STO при ее отсутствии в пленках на LAO.

Для пленок состава с  $x = 1$  лишь данные магнитосопротивления (вставка на рис. 4) свидетельствуют о существовании зарядовых и магнитных неоднородностей достаточно мелкого масштаба. Возможно, неоднородности в этом составе образуются в слое границы раздела, в котором происходят обрывы каналов проводимости и возникают токовые неустойчивости, как в эффекте шнурования в полупроводниках. Как отмечалось выше, толщина слоя  $h/a$  мала, поэтому изменения в пропускании под действием поля проявляются слабо ( $MT < 0.5\%$ ).

Данные оптических и магнитооптических исследований показывают, что пленки LPC являются магнитно- и зарядово-неоднородными и в области концентраций  $x \leq 0.50$ , т.е. в случае образования в них однофазной металлической области. Как следует из зависимостей  $\rho(T)$  для пленок LPC (рис. 3), порог перколяции, т.е. переход от изолированных металлических капель к сквозной проводимости по всему кристаллу, имеет место в интервале концентраций  $0.5 < x < 0.75$ . Вблизи порога перколяции при  $x = 0.50$  MR достигает максимального значения (рис. 4). При увеличении проводимости пленок ( $x < 0.5$ ) величина MR падает. Такое поведение MR является характерным для неоднородных систем и легированных магнитных полупроводников. Исключение составляет минимальная величина MR в полностью релаксированной пленке  $x = 0.25$ , выращенной на подложке ZYO, имеющей наименьшую проводимость. Более высокое электросопротивление пленки на ZYO (рис. 3), чем на перовскитных подложках LAO и STO, обусловлено сопротивлением высокоугловых границ между областями с различной кристаллографической ориентацией, формирующимися в пленке манганита лантана на ZYO [21]. Рост MR в пленке на ZYO при понижении температуры (рис. 4) объясняется тунелированием спинполяризованных носителей заряда через границы между этими областями [21].

С наличием неоднородностей, возможно, также связаны и спутники в зависимостях  $MR(T)$  и асимметрия кривых  $MT(T)$  (рис. 7) для составов с  $x \leq 0.50$ . Другим возможным объяснением появления спутников и аномалии  $\rho(T)$  при  $150 \text{ K}$  для  $x = 0.25$  могли бы быть структурные изменения. Исследования данной системы в широком температурном диапазоне [22,23] не обнаруживают структурных превращений, а только скачок объема для поликристалла с  $x = 0.5$  при температуре  $150 \text{ K}$ , связанный с переходом металл–диэлектрик. Для пленок

с  $x = 0.5$  спутник в зависимости  $MR(T)$  наблюдается при 125 К.

Поскольку при приложении магнитного поля пропускание сильно уменьшается только в ФМ областях, а в АФМ матрице не меняется, величина МТ фактически пропорциональна относительному изменению пропускания в ФМ областях и в отличие от  $MR$  достигает максимума, когда в образце ниже  $T_C$  образуется однофазная металлическая область [3].

В нашем случае замена  $La^{3+}$  на  $Pr^{3+}$  не меняет соотношения ионов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  и однофазная металлическая ФМ область сохраняется до концентраций  $Pr$   $x = 0.5$ . С этим связана близость значений ТКЕ при 70 К (рис. 1) и максимальных значений МТ  $\sim 25\%$  пленок составов с  $x \leq 0.50$ , выращенных на различных подложках (рис. 7).

Ниже порога перколяции  $x > 0.6$  [4] величина ТКЕ и МТ существенно уменьшается, что свидетельствует об уменьшении объема ФМ фазы. Эффект МТ, чувствительный к малой концентрации металлических капель, имеет для неотожженной пленки с  $x = 0.75$  на СТО достаточно большую величину  $\sim 10\%$  (рис. 7).

Зарядовые и магнитные неоднородности проявляются и в спектрах поглощения в виде резонансноподобной линии при  $\sim 1.15 \mu m$ , положение которой зависит от магнитного упорядочения (рис. 5). Наличие полосы, вероятно, связано с эффектом перекрытия электронных переходов и геометрического резонанса или резонанса Ми [3], т.е. с появлением особенности в спектре поглощения вследствие возбуждения поверхностных плазмонов на границе неоднородностей. Эффект сопровождается „возгоранием“ запрещенных или слабых разрешенных переходов. Смещение линии в область больших длин волн при  $T < T_C$  или при приложении магнитного поля (в окрестности  $T_C$ ) может быть связано с изменением условий резонанса вблизи  $T_C$ .

Полевые зависимости ТКЕ при низких температурах демонстрируют насыщение для составов с  $x \leq 0.50$  (вставка на рис. 1). Отсутствие насыщения в зависимости  $I(H)$  и  $\rho(H)$  вблизи  $T_C$  при приложении магнитного поля вдоль и перпендикулярно плоскости пленок связано с наличием максимальных флуктуаций магнитных моментов в окрестности  $T_C$  (рис. 3 и 7). Гистерезис в зависимостях  $I(H)$  вблизи  $T_C$  при приложении магнитного поля перпендикулярно плоскости пленок (максимальный размагничивающий фактор) подобен гистерезису зависимости  $\rho(H)$  при 75 К [13] и наблюдается для составов, близких к порогу перколяции. Остаточная величина пропускания в гистерезисной зависимости  $I(H)$  (рис. 7) не снимается при размагничивании пленок и, вероятно, связана с плавлением зарядово-упорядоченного состояния под действием магнитного поля (температура перехода в зарядово-упорядоченное состояние  $T_{CO} = 180$  К [23]). В пользу плавления зарядово-упорядоченного состояния свидетельствует уменьшение пропускания пленки после первого цикла изменения поля. Остаточное пропускание достигает максимального значения  $\sim 25\%$  при  $x = 0.75$

(неотожженная пленка, отоженные из-за малого эффекта МТ не измерялись), когда доля АФМ зарядово-упорядоченной фазы преобладает над ФМ, и минимального значения  $\sim 3\%$  в пленках состава  $x = 0.25$ . В поле, направленном вдоль плоскости пленки (минимальный размагничивающий фактор), остаточное пропускание в зависимости  $I(H)$  отсутствует. Различие в поведении  $I(H)$  в разных геометриях поля связано с анизотропией магнитных неоднородностей. Сам гистерезис МТ обусловлен, по-видимому, гистерезисом магнитной структуры в переходном слое от АФМ матрицы к ФМ каплям, так как он не проявляется в зависимостях  $MR(T)$  вблизи  $T_C$  (рис. 3). Гистерезис МТ определяется отношением объемной доли АФМ и ФМ областей при данной концентрации  $Pr$  и формой ФМ областей на разных подложках. Форма ФМ областей зависит от характера напряжений на границе раздела пленка-подложка, которые задают форму областей зарядовой неоднородности [24]. Отсутствие гистерезиса МТ при  $x = 0$  связано с малой долей магнитных неоднородностей в этих пленках. Гистерезис ТКЕ в режиме нагрев-охлаждение, наблюдаемый во всех пленках, также свидетельствует о существовании магнитных неоднородностей.

Высокие значения магнитопропускания в инфракрасном диапазоне спектра позволяют предложить пленки  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  в качестве нового функционального материала для магнитоуправляемых оптоэлектронных устройств, работающих в температурном интервале от 170 до 260 К. Ряд возможных оптоэлектронных устройств был кратко описан в [2]. Пленка состава  $x = 0.25$  на подложке LAO имеет высокие значения  $MR \sim 70\%$  в поле 8 кОе при 211 К, что позволяет рекомендовать ее для практического использования.

## 5. Заключение

В пленках  $(La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  при изовалентном замещении  $La^{3+}$  ионами меньшего радиуса  $Pr^{3+}$  происходит уменьшение температуры Кюри, температур максимумов магнитопропускания и магнитосопротивления и температуры перехода металл-диэлектрик. Природа подложки не оказывает существенного влияния на температуру Кюри и температуры максимумов магнитопропускания и магнитосопротивления. Незначительные изменения максимальных значений эффекта Керра и магнитопропускания в области концентраций  $x \leq 0.50$  указывают на образование в пленках при низких температурах однофазной ферромагнитной металлической области. Однако, совокупность магнитооптических и оптических данных свидетельствует о том, что наноскопические магнитные и электронные неоднородности существуют и в этой однофазной области, и в пленке с  $x = 1$ , которая является антиферромагнитным диэлектриком. Показано, что в пленках с  $x = 0.75$  имеет место разделение фаз на антиферромагнитную диэлектрическую матрицу и ферромагнитные металлические капли.

## Список литературы

- [1] J.H. Hao, X.T. Zeng, H.K. Wong. *J. Appl. Phys.* **79**, 3, 1810 (1996).
- [2] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганьшина, А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, К.А. Фатиева. *Письма в ЖТФ* **25**, 14, 6 (1999).
- [3] Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганьшина, Е.В. Мостовщикова, И.К. Родин, А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, А.А. Босак, А.С. Москвин, Е.В. Зенков. *ЖЭТФ* **123**, 1, 293 (2003).
- [4] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, P. Fischer, L. Keller, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina. *Phys. Rev. B* **64**, 2, 024 420 (2001).
- [5] A.M. Balagurov, V.Yu. Pomjakushin, D.V. Sheptyakov, V.L. Aksenov, N.A. Babushkina, L.M. Belova, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *Eur. Phys. J. B* **19**, 215 (2001).
- [6] O.Yu. Gorbenko, A.A. Bosak, A.R. Kaul. *MRS Proceedings* **495**, 333 (1998).
- [7] Е.А. Балькина, Е.А. Ганьшина, Г.С. Криччик. *ЖЭТФ* **93**, 1879 (1987).
- [8] Е.А. Ганьшина, И.К. Родин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, Е.В. Мостовщикова. *Изв. АН. Сер. физ.*, **66**, 6, 767 (2002).
- [9] Е.А. Gan'shina, O.Yu. Gorbenko, A.G. Smechova, A.R. Kaul, N.A. Babushkina, L.M. Belova. *Non-Linear Electromagnetic Systems* **13**, 325 (1998).
- [10] Е.А. Gan'shina, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, A.N. Vinogradov. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 2857 (2000).
- [11] Е.А. Balykina, Е.А. Gan'shina, G.S. Krinchik, A.Yu. Trifonov. *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, 259 (1992).
- [12] Дж.Х. Ван-дер-Мерве. *Монокристаллические пленки.* Мир, М. (1966). С. 172.
- [13] O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, N.A. Babushkina, L.M. Belova. *J. Mater. Chem.* **7**, 747 (1997).
- [14] W. Prellier, Ph. Lecocur, B. Meresey. *J. Phys. Cond. Matt.* **13**, K915 (2001).
- [15] R.A. Rao, D. Lavric, T.K. Nath, C.B. Eom, L. Wu, F. Tsui. *J. Appl. Phys.* **85**, 4794 (1999).
- [16] F. Martin, G. Jakob, W. Westerberg, H. Adrian. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 509 (1999).
- [17] А.П. Носов, П. Стробель. *ФГТ* **93**, 3, 50 (2002).
- [18] V. Vengalis, F. Maneikis, F. Anisimovas, R. Butkute, L. Dapkus, A. Kindurys. *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 35 (2000).
- [19] M.G. Blamire, B.-S. Teo, J.H. Durrel, N.D. Mathur, Z.H. Barber, J.L. McManus Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts. *J. Magn. Magn. Mater.* **191**, 359 (1999).
- [20] Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, С.В. Наумов, Н.И. Солин, И.Б. Смоляк, Е.В. Панфилова. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 1, 89 (1998).
- [21] L.I. Koroleva, A.I. Abramovich, A.V. Michurin, O.Yu. Gorbenko, I.E. Graboy, A.R. Kaul, R. Szymczak, S. Deyev, H.W. Zandbergen. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 5901 (2001).
- [22] А.М. Балагуров, В.Ю. Помякушин, В.Л. Аксенов, Н.А. Бабушкина, Л.М. Белова, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль, Н.М. Плакида, П. Фишер, М. Гутман, Л. Келер. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 9, 672 (1998).
- [23] P.G. Radaelli, M. Marezio, H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, B. Batlogg. *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [24] A.S. Moskvin, E.V. Zenkov, Yu.P. Sukhorukov, E.V. Mostovshchikova, N.N. Loshkareva, A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko. *J. Phys.: Cond. Matt.* **15**, 2635 (2003).