

05

Дефектность кластеризованной перовскитовой структуры, фазовые переходы и магниторезистивные свойства керамики

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$)

© А.В. Пащенко^{1,2}, В.П. Пащенко^{1,3}, В.К. Прокопенко¹, А.Г. Сильчева⁴, Ю.Ф. Ревенко¹, А.А. Шемяков¹,
Н.Г. Кисель³, В.П. Комаров³, В.Я. Сычева¹, С.В. Горбань², В.Г. Погребняк²

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

² Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,
Донецк, Украина

³ Донецкий научно-технологический центр „Реактивэлектрон“ НАН Украины,
Донецк, Украина

⁴ Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Луганск, Украина

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 сентября 2011 г.)

Рентгеноструктурным, магнитным (χ_{ac}), ЯМР ^{55}Mn , резистивным и магниторезистивным методами исследованы керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$). Установлены закономерности влияния состава на структуру и свойства нестехиометрических манганитперовскитов. Ромбоэдрически ($R3c$) искаженная перовскитовая структура содержит анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры с Mn^{2+} в А-позициях. Замещение ионов Mn^{3+} ($r = 0.785 \text{ \AA}$) ионами Ni^{3+} ($r = 0.74 \text{ \AA}$) приводит к уменьшению параметра решетки a и температур фазовых переходов T_c и T_{ms} вследствие нарушения сверхобменных взаимодействий между разновалентными ионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . Обнаруженный аномальный гистерезис при 77 К объяснен антиферромагнитным действием однонаправленной обменной анизотропии со стороны ферромагнитной матричной структуры на магнитные моменты сверхстехиометрического марганца Mn^{2+} , находящегося в наноструктурных плоскостных кластерах. Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn свидетельствуют о высокочастотном электронном сверхобмене ионов $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, неоднородности их окружения другими ионами, вакансиями, кластерами и о частичной локализации Mn^{4+} . Определены поля сверхтонкого взаимодействия на ядрах ^{55}Mn . Концентрационные зависимости энергии активации и частоты перескока заряда подтвердили уменьшение ионами Ni электропроводности вследствие ослабления электронного сверхобмена $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Установлены два типа магниторезистивного эффекта: один — вблизи T_c и T_{ms} — обусловлен рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, другой — в низкотемпературной области — туннелированием на межкуристаллитных междолинных границах. Фазовая диаграмма характеризует сильную взаимосвязь магнитных и электрических свойств в редкоземельных манганитах.

1. Введение

Интерес к редкоземельным манганитам (РЗМ) связан с дискуссионностью природы колоссального магниторезистивного (МР) эффекта [1–4] и его практическим применением [5–7] в датчиках тока, магнитного поля, давления и температуры. Среди многочисленных по составу РЗМ заслуживают внимания манганитлантан-стронциевые перовскиты [8–10] со сверхстехиометрическим марганцем, который образует наноструктурные кластеры [11,12]. Для этих РЗМ характерны максимальные температуры фазовых переходов металл–полупроводник (T_{ms}), ферромагнетик–парамагнетик (T_c) и пика МР-эффекта (T_p). Представляет интерес замещение в В-подрешетке сверхстехиометрического марганца ионами других переходных металлов (Sr, Fe, Co, Ni, Cu) [13–16]. Дискуссионность природы дефектных твердых растворов со сверхстехиометрическим

марганцем и влияния его замещений (в частности, на Ni) на фазовые переходы и свойства манганит-лантановых перовскитов обусловила необходимость проведения наших исследований.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, полученные методом двухстадийного твердофазного синтеза порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , SrCO_3 и NiO при 900°C (22 h), 950°C (22 h) и спеканием прессовок при 1350°C в режиме медленного нагрева и охлаждения их на воздухе.

При исследованиях $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$) использовали следующие методы:

1) рентгеноструктурный метод на установке ДРОН-3 в Си-излучении — для определения фазового состава, типа и параметров перовскитовой структуры;

2) термогравиметрический метод — для контроля изменений содержания кислорода при спекании;

3) метод дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} — для измерения температурных зависимостей $4\pi N\chi_{ac}$ (N — геометрический размагничивающий фактор образца, поле модуляции $h_{ac} = 0.1$ Ое, частота 600 Hz), определения температуры Кюри T_c и доли ферромагнитной составляющей;

4) ЯМР ^{55}Mn при 77 K по методу спинового эха [17–19] — для определения резонансных частот, магнитных и валентных состояний ионов марганца и неоднородности их окружения другими ионами и дефектами, локальных полей сверхтонкого взаимодействия H_{HFI} на ядрах ^{55}Mn ;

5) четырехконтактный резистивный метод на постоянном токе 1–5 mA — для нахождения температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и температуры фазового перехода T_{ms} в интервале 77–400 K;

6) магниторезистивный метод — для изучения МР-эффекта $\text{MR} = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho - \rho_H}{\rho}$ в поле $H_{dc} = 5$ kOe (77–400 K).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.3$) содержали $\sim 96\%$ твердого раствора с ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженной перовскитовой структурой. Для нелегированного никелем исходного образца ($x = 0$) наблюдали следы ($\sim 4\%$) гаусманитовой фазы Mn_3O_4 , которая с ростом x трансформировалась в шпинельную ($Fd\bar{3}m$) структуру $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. По мере замещения марганца никелем параметр решетки шпинельной структуры увеличивался от 8.35 Å ($x = 0$) до 8.40 Å ($x = 0.3$) вследствие замещения ионов Mn_B^{3+} ($r = 0.785$ Å) [20] большими ионами Ni_B^{2+} ($r = 0.83$ Å) в шпинели $\text{Mn}_A^{2+}[\text{Mn}_{2-x}^{3+}\text{Ni}_x^{2+}]_B\text{O}_4^{2-}$ (здесь A — тетрапозиция, B — октапозиция).

При увеличении x параметр решетки основной перовскитовой структуры уменьшался (рис. 1) от $a = 7.760$ Å ($x = 0$) до 7.746 Å ($x = 0.3$). Угол $\alpha = 90.40^\circ$, т.е. степень ромбоэдрического искажения и кислородная нестехиометрия при этом не изменялись. Это подтвердили данные термогравиметрического анализа ($\Delta m/m = \text{const}$) по относительному изменению массы образцов до и после их спекания при 1350°C. Уменьшение параметра решетки перовскитовой структуры обусловлено изовалентным замещением ионов Mn_B^{3+} (0.785 Å), находящихся в B -позициях, меньшими ионами Ni^{3+} ($r = 0.74$ Å) [20].

Для расчета дефектности перовскитовой структуры использовали механизм дефектообразования, заключающийся в суперпозиции разновалентных ионов марганца [21,22] $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}_0.5^{4+} + \text{Mn}_0.5^{2+}$ и цикличности изменений их валентностей и содержания кисло-

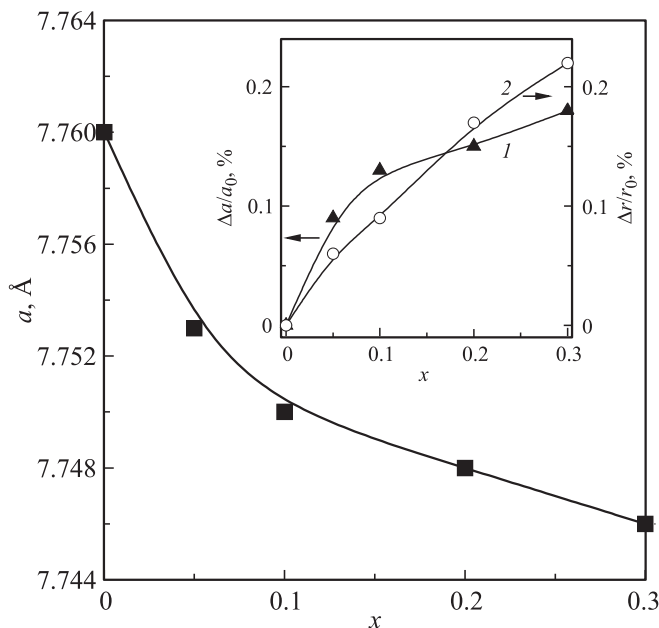


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра перовскитовой структуры a и относительных изменений $\Delta a/a_0$ (1) и $\Delta r/r_0$ (2) (на вставке).

рода в процессе нагрева, отжига и охлаждения. При высоких температурах вследствие термической диссоциации и потери кислорода, связанной с переходом $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, образуются анионные вакансии $V^{(a)}$. В процессе охлаждения поступает кислород и происходит переход $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ с образованием катионных вакансий $V^{(c)}$. В результате таких изменений содержания кислорода и валентностей марганца при термоциклировании происходит накачка анионных и катионных вакансий. Образование наноструктурных кластеров происходит за счет сверхстехиометрического марганца Mn^{2+} , занимающего деформированные A -позиции перовскитовой структуры с нарушенными анионными вакансиями координационным числом $\text{CN} < 12$. Координационное число ионов марганца в B -позициях, находящихся на границах кластеров, может тоже понижаться анионными вакансиями до $\text{CN} = 5$. Молярные формулы кластеризованной дефектной перовскитовой структуры, рассчитанные с учетом фазового состава образцов и такого механизма дефектообразования, приведены в табл. 1.

Удовлетворительное согласование характера и величин концентрационных зависимостей относительных изменений $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ (вставка на рис. 1), рассчитанных из молярных формул (табл. 1), свидетельствует о правомерности наших представлений о такой дефектности кристаллической решетки перовскитовой структуры.

3.2. Магнитные свойства. Температурная зависимость абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $4\pi N\chi_{ac}(T)$ керамических образцов с различным содержанием Ni показана на рис. 2. Замещение

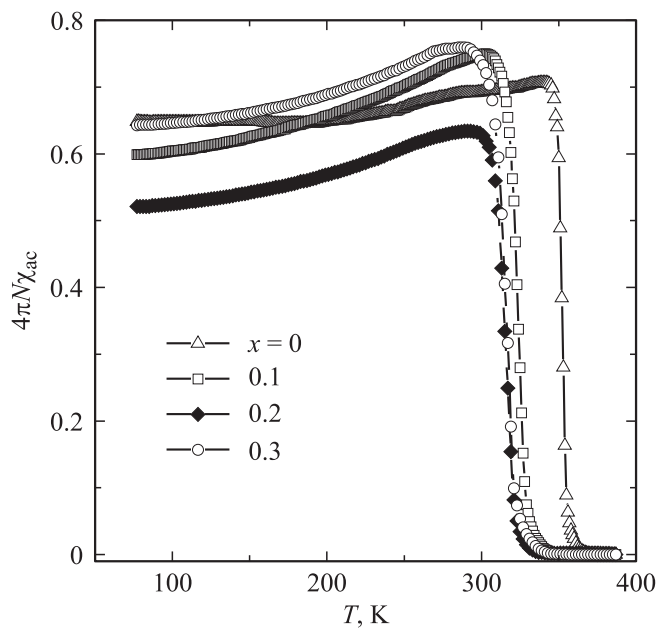
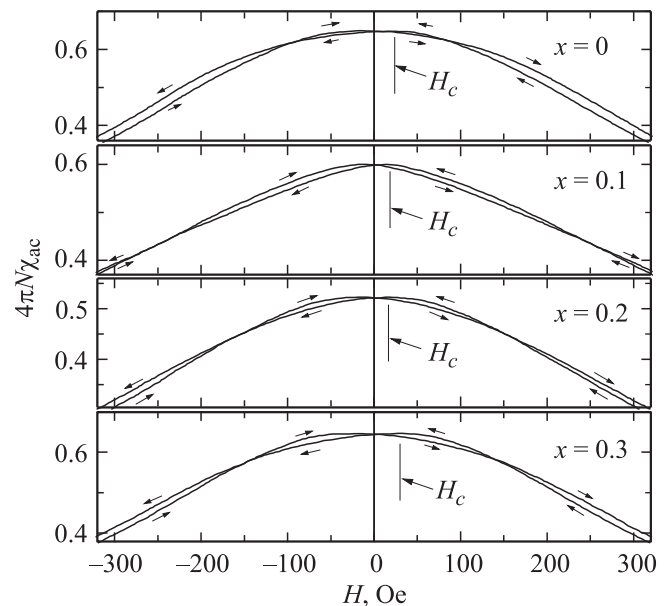
Таблица 1. Молярные формулы дефектной кластеризованной перовскитовой структуры и ее усредненные ионные радиусы

x	Молярные формулы перовскитовой структуры	\bar{r} , Å
0	$\{La_{0.59}^{3+}Sr_{0.19}^{2+}V_{0.13}^{(c)}(Mn_{0.09}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.72}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_B O_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.202
0.05	$\{La_{0.59}^{3+}Sr_{0.19}^{2+}V_{0.13}^{(c)}(Mn_{0.09}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.67}^{3+}Ni_{0.05}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_B O_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.2015
0.10	$\{La_{0.59}^{3+}Sr_{0.19}^{2+}V_{0.13}^{(c)}(Mn_{0.09}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.63}^{3+}Ni_{0.09}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_B O_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.201
0.20	$\{La_{0.59}^{3+}Sr_{0.19}^{2+}V_{0.13}^{(c)}(Mn_{0.09}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.53}^{3+}Ni_{0.19}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_B O_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.200
0.30	$\{La_{0.59}^{3+}Sr_{0.19}^{2+}V_{0.13}^{(c)}(Mn_{0.09}^{2+})_{cl}\}_A[Mn_{0.44}^{3+}Ni_{0.28}^{3+}Mn_{0.28}^{4+}]_B O_{2.80}^{2-}V_{0.20}^{(a)}$	1.199

никелем марганца приводит к понижению температуры ферромагнитного (ФМ) упорядочения T_c , определенной как по температуре максимума на зависимостях $4\pi N\chi_{ac}(T)$ (от 350 до 298 К), так и по температуре перехода в парамагнитное (ПМ) состояние ($4\pi N\chi_{ac} = 0$) (от 375 до 345 К соответственно для $x = 0$ и 0.3). Уменьшение T_c связано с ослаблением ионами Ni^{3+} и вакансиями сверхобменных взаимодействий через кислород между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в B -позициях. Доля ФМ-фазы при T_c находится в пределах 40–75% и имеет немонотонную зависимость от x . Труднообъяснима максимальная доля ФМ-составляющей для образцов $x = 0.3$. Возможно, это связано с дополнительным вкладом ферримагнитной фазы шпинельной структуры $Mn_A^{2+}[Mn_{2-x}^{3+}Ni_x^{2+}]_B O_4^{2-}$.

Следует отметить слабое размытие по температуре магнитного фазового перехода ΔT_c по сравнению с другими керамическими образцами близких по базовому составу манганит-лантан-стронциевых перовскитов [23].

Отдельный интерес представляют обнаруженные нами аномалии магнитного гистерезиса на полевых за-

**Рис. 2.** Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_{3\pm\delta}$.**Рис. 3.** Аномальный магнитный гистерезис абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости при 77 К в слабых полях.

висимостях удельной по объему абсолютной магнитной восприимчивости при 77 К вблизи коэрцитивной силы H_c (рис. 3). Первая из них связана с появлением максимума на зависимостях $4\pi N\chi_{ac}(H_{dc})$ до изменения направления намагничивающего поля H_{dc} . В нашем случае этот максимум наблюдается в слабых полях $H_c = H_{dc} = 50-70$ Ое. Вторая аномалия связана с асимметрией левой и правой частей зависимости $4\pi N\chi_{ac}(H_{dc})$ относительно оси $H_{dc} = 0$. Такие аномалии можно объяснить антиферромагнитным (АФМ) действием однонаправленной обменной анизотропии [24, 25] со стороны ФМ-матричной структуры на магнитные моменты ионов Mn^{2+} , находящихся в A -позициях перовскитовой структуры в наноструктурном плоскостном кластере. Примечательно, что аномальный гистерезис вблизи H_c наблюдается и на полевых зависимостях $\rho(H_{dc})$ и $MR(H_{dc})$ с такими же максимумами в поле $H_{dc} = H_c$.

3.3. О природе аномального гистерезиса магнитных свойств. Температурные зависимости

абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ (рис. 2) имеют две аномалии. Из определения дифференциальной магнитной восприимчивости

$$\chi_{ac}(H_{dc}) = \frac{\partial M(H_{dc}h_{ac})}{\partial h_{ac}}$$

следует, что гистерезисные петли кривой намагничивания $M(H_{dc})$ также должны иметь две аномалии. Первая аномалия, связанная с появлением максимума, означает, что в малых магнитных полях $H_{dc} < H_c$ кривая намагничивания проходит ниже кривой намагничивания, т.е. гистерезисная петля имеет обратный ход — не против часовой стрелки (как у обычных магнетиков, имеющих положительную остаточную намагниченность), а по часовой стрелке (как у диамагнитных веществ с отрицательной остаточной намагниченностью).

Вторая аномалия, связанная с отсутствием осевой симметрии относительно $H_{dc} = 0$, означает расхождение значений углов наклона гистерезисных кривых $M(H_{dc})$ в точках $-H_c$ и $+H_c$. Такое отсутствие осевой симметрии эквивалентно смещению гистерезисных кривых $M(H_{dc})$ по оси H на величину некоторого поля, имеющего смысл поля однонаправленной анизотропии [25–27].

Наблюдаемое в эксперименте аномальное поведение петель гистерезиса можно объяснить с учетом действия однонаправленной обменной анизотропии и структурных особенностей исследуемого манганита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ со сверхстехиометрическим марганцем.

Действие однонаправленной обменной анизотропии проявляется в сложных магнитных структурах, состоящих из взаимодействующих ФМ- и АФМ-подрешеток с четко выраженной границей, отделяющей одну магнитную подсистему от другой. При этом АФМ-структура имеет ярко выраженный двумерный характер [27]. В керамических образцах $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ плоскостные наноструктурные кластеры образованы ионами Mn^{2+} в А-позициях и расположены статистически равномерно по всем трем направлениям. Понижение анионными вакансиями координационного числа Mn_A^{2+} приводит к появлению границы раздела между наноструктурным плоскостным кластером и ферромагнитной матричной перовскитовой структурой. Ионы Mn^{2+} не участвуют в сверхобменном взаимодействии. Поэтому они не вносят вклад в спонтанную намагниченность ферромагнетика, хотя обладают большим по сравнению с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} магнитным моментом: $\mu_{\text{Mn}^{2+}} = 5.92\mu_B$ ($\mu_{\text{Mn}^{3+}} = 4.9\mu_B$ и $\mu_{\text{Mn}^{4+}} = 3.87\mu_B$) [28].

При температурах ниже некоторой температуры $T_N^{c1} < T_c$ со стороны ФМ-матричной структуры на магнитные ионы Mn^{2+} в плоскостном кластере начинает действовать эффективное поле однонаправленной обменной анизотропии, которое ориентирует магнитные моменты $\mu_{\text{Mn}^{2+}}$ антиферромагнитно относительно спонтанной намагниченности ферромагнетика. Необходимо отметить, что обратного действия практически

нет [25]. В наших предыдущих исследованиях РЗМ $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ со сверхстехиометрическим марганцем [12] установлено, что действие однонаправленной обменной анизотропии проявляется при температурах ниже $T_N^{c1} \approx 110$ К. В размагниченном состоянии при наложении внешнего магнитного поля H_{dc} появляется выбранное направление, что приводит к появлению магнитной анизотропии образца вдоль поля H_{dc} . В РЗМ наблюдается сильное магнитное расслоение на сосуществующие АФМ- и ФМ-упорядоченные области внутри матричной структуры [29]. Результаты наших исследований подтвердили такое фазовое расслоение с $\sim 50\%$ содержанием ФМ-фазы при температуре $T = 77$ К. С увеличением внешнего поля H_{dc} происходит увеличение доли ФМ-фазы, что приводит к усилению влияния поля однонаправленной анизотропии. В связи с АФМ-характером действия однонаправленной анизотропии намагниченность плоскостного кластера вносит все больший диамагнитный вклад в суммарную намагниченность образца. При уменьшении внешнего поля H_{dc} от поля насыщения до нуля матричная структура, проходя обратный путь через набор метастабильных состояний, возвращается практически в исходное состояние. При этом ФМ-характер упорядочения магнитных моментов $\mu_{\text{Mn}^{2+}}$ внутри кластера и АФМ-характер упорядочения намагниченности кластера по отношению к спонтанной намагниченности матричной структуры сохраняются. Такое действие однонаправленной обменной анизотропии приводит к появлению существенного диамагнитного вклада, что проявляется в прохождении кривой намагничивания ниже кривой намагничивания на гистерезисных кривых $M(H_{dc})$. Появление отличной от нуля отрицательной остаточной намагниченности приводит к смещению гистерезисных кривых $M(H_{dc})$ на величину эффективного обменного поля смещения, которое в нашем эксперименте составляет ~ 10 – 15 Ое.

Необходимо отметить, что при $H_{dc} \rightarrow 0$ диамагнитный вклад в намагниченность усиливается диполь-дипольным взаимодействием между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , находящимися в матричной структуре, и ионами Mn^{2+} , находящимися в плоскостном кластере. Под действием однонаправленной анизотропии $2/3$ наноструктурных кластеров, плоскость которых направлена вдоль поля H_{dc} , вносят диамагнитный вклад в намагниченность РЗМ. Оставшаяся $1/3$ кластеров, плоскость которых перпендикулярна направлению поля H_{dc} , увеличивает этот диамагнитный вклад за счет диполь-дипольных взаимодействий. В результате аномальный диамагнетизм ФМ-состояния обусловлен суммарным действием однонаправленной обменной анизотропии и диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных подсистем: ФМ-матричной структуры и антиферромагнитно упорядоченной по отношению к ней магнитной подсистемы наноструктурного плоскостного кластера.

3.4. Резистивные свойства. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов различного состава, приведенные на рис. 4, свидетельствуют

Таблица 2. Влияние никеля на энергию активации E_a , длину l и частоту ν перескока заряда в парамагнитной области; значения поля сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{НФ1}}$ и средней валентности ионов Mn $\bar{\omega}$ для двух неэквивалентных В-позиций провскитовой структуры при 77 К

x	$T > T_c$			$T = 77 \text{ K} < T_c$					
	$E_a, \text{ meV}$	Длина перескока, Å	$\nu, \text{ THz}$	$F_1, \text{ MHz}$	$\bar{\omega}_1$	$H_{\text{НФ1}}, \text{ kG}$	$F_2, \text{ MHz}$	$\bar{\omega}_2$	$H_{\text{НФ2}}, \text{ kG}$
0	20.8	$l = a/2 = 3.880$	4.8	–	–	–	377.2	3.36	357.3
0.05	35.7	$l = a/2 = 3.877$	2.0	335.7	3.83	318.0	374.8	3.39	355.1
0.10	51.3	$l = a/2 = 3.875$	0.8	333.3	3.85	315.7	373.0	3.40	354.0
0.20	45.9	$l = a = 7.748$	0.5	333.0	3.86	315.5	371.0	3.43	351.5
0.30	61.7	$l = a = 7.746$	0.6	332.8	3.86	315.3	370.7	3.44	351.2

о наличии фазового перехода металл–полупроводник при температуре T_{ms} для всех составов. Аналогично поведению T_c температура T_{ms} понижается от 370 К ($x = 0$) до 330 К ($x = 0.3$). Наблюдается тенденция роста сопротивления ρ при повышении концентрации x . Немонотонный характер возрастания удельного сопротивления для образца с $x = 0.3$ в области температур 230–290 К обусловлен наибольшей неоднородностью (возможно, неоднородностью) по сравнению с другими образцами.

Заслуживает внимания концентрационная зависимость энергии активации E_a для полупроводниковой области $T > T_c$. В этом температурном диапазоне температурная зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается уравнением диффузионного типа

$$\rho(T) = (k_B T) / (ne^2 D) \exp(E_a / k_B T),$$

где $D = l^2 \nu$ — коэффициент диффузии, e и n — заряд и его концентрация, l и ν — длина пробега и частота, с которой заряд дрейфует по квазилокализованным состояниям [30, 31]. Данный тип проводимости соответствует термоактивированному процессу переноса заряда (прыжковый механизм) между поляронными состояниями, находящимися на краю валентной зоны вблизи зоны проводимости, и хорошо описывается теорией полярона малого радиуса [32]. При прыжковом механизме перенос заряда осуществляется путем его перескока с частотой ν по ближайшим В-позициям ионов марганца, находящимся друг от друга на расстоянии $l \sim 3.87\text{--}3.88$ Å. Частоту перескока ν можно определить по абсолютному значению удельного сопротивления из зависимости $\rho(T)$ (рис. 4). При этом необходимо учесть концентрацию заряда n вблизи зоны подвижности. В манганитах пятикратно вырожденный электронный 3d-уровень марганца в В-позициях в октаэдрическом поле расщепляется на трехкратно вырожденный t_{2g} - и двукратно вырожденный e_g -уровень. Разница энергий между этими двумя уровнями ~ 1 eV [33]. Поскольку e_g -уровень находится вблизи зоны проводимости, с большой точностью можно считать, что концентрация заряда n равна концентрации ионов Mn^{3+} (табл. 1) с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ на 3d-уровне.

Увеличение содержания никеля препятствует сверхобмену $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ за счет увеличения активационного барьера, что вызывает частичную локализацию электронов на ионах марганца. При дальнейшем увеличении содержания никеля „прыгающему“ электрону, находящемуся между прыжками в поляронном состоянии, становится более выгодно увеличить длину перескока, нежели преодолеть возросший активационный барьер. Такое поведение носителей заряда подтверждают результаты анализа зависимостей $\rho(T)$, приведенные в табл. 2. Как видно из табл. 2, для $x = 0.3$ наблюдается максимальное значение E_a . При $x > 0.2$ происходит увеличение длины перескока в 2 раза: от $l = a/2$ до $l = a$. При этом частота перескока ν уменьшается от 4.8 THz ($x = 0$) до 0.6 THz ($x = 0.3$).

При переходе керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ в ФМ-состояние в температурном интервале от T_c до $T_c + \Delta T_c$ образец начинает испытывать мезоскопическое фазовое расслоение [29], проявляющееся в сосущ-

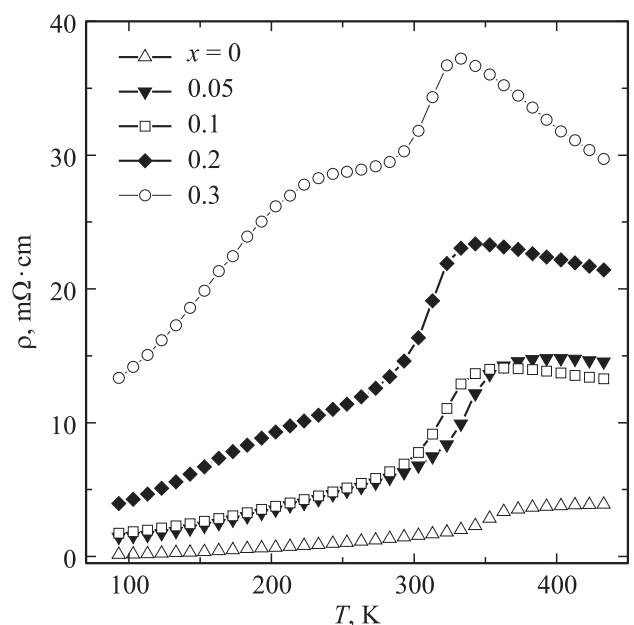


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.

ствовании пространственно разделенных ФМ-областей с металлическим типом проводимости и ПМ-областей с полупроводниковым типом проводимости. С понижением температуры размер ФМ-областей увеличивается одновременно с уменьшением в них удельного сопротивления (металлический тип проводимости), а размер ПМ-областей уменьшается одновременно с увеличением ρ (полупроводниковый характер). В этом случае большое значение приобретает ширина перехода ΔT_c . Если температурный интервал ΔT_c невелик (5–10 К), то температуры фазовых переходов T_{ms} и T_c слабо различаются $T_{ms} \approx T_c$ ($T_c \leq T_{ms} \leq T_c^{\text{onset}}$, $\Delta T_c = [T_c, T_c^{\text{onset}}]$). Для некоторых сложных составов манганитов [14] ширина перехода ΔT_c может достигать значения ~ 100 К и более. В этом случае на экспериментальных зависимостях $\rho(T)$ наблюдаются два пика, один из которых находится вблизи температуры появления ФМ-взаимодействий, а второй — ниже T_c на 50–100 К. Анализ зависимостей $\rho(T)$ с различным типом проводимости внутри областей фазового расслоения с учетом изменения размера этих областей при понижении температуры в приближении модели магнитного полярона (феррона) [29], а также применение теории перколяции с использованием значений критических индексов [34] позволили установить, что второй пик (при более низкой температуре) соответствует наступлению порога протекания, т.е. истинному значению температуры фазового перехода металл-полупроводник. Поскольку в нашем эксперименте отсутствует второй пик на зависимостях $\rho(T)$ (кроме $x = 0.3$, где может наблюдаться вклад от шпинельной структуры), можно считать, что температура T_{ms} соответствует температуре перехода металл-полупроводник в керамике $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при $x = 0-0.3$ (рис. 4).

Такое поведение транспортных свойств в магнитоупорядоченных манганитах во многом определяется типом и величиной проводимости внутри металлической ФМ-области. При $T < T_c$ резко возрастает вклад туннельного эффекта в величину проводимости. Поскольку вероятность туннелирования зависит от степени поляризации (сонаправленности магнитных моментов) носителей заряда в магнитных поляронах, удельное сопротивление при переходе в ФМ-состояние резко уменьшается и зависимость $\rho(T)$ приобретает металлический тип. Такая специфика проявления кинетических свойств в манганитах при $T < T_c$ приводит к резкому увеличению частоты ν при переносе (туннелировании) заряда между находящимися в *B*-позициях разновалентными ионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . Частота перескока ν имеет большое значение при проведении экспериментальных исследований методом ЯМР ^{55}Mn .

3.5. О природе формирования сигнала ЯМР в манганитах со сверхобменным взаимодействием. Резонансное поглощение энергии высокочастотного магнитного поля магнитным моментом ядер наблюдается при ларморовской частоте $\omega_0 = \gamma H_0$ вращения спина ядра вдоль направления постоянного магнитного поля H_0 , где γ — ядер-

ное гиромагнитное отношение. Для ядра ^{55}Mn $\gamma_{\text{Mn}} = 1055.45 (\text{s} \cdot \text{Oe})^{-1} = 6.6316 \cdot 10^7 \text{ rad}/(\text{s} \cdot \text{T})$ [35]. При регистрации спектров ЯМР магнитоупорядоченных веществ широко используется двухимпульсный метод Хана [36]. Суть метода заключается в формировании импульса спинового эха от ядерной магнитной подсистемы ферромагнетика за счет воздействия на нее двух коротких высокочастотных электромагнитных импульсов. Как правило (если не исследуют доменную структуру), такой эксперимент проводят в отсутствие внешнего магнитного поля. Поглощение энергии высокочастотного поля происходит при частоте $\omega_0 = 2\pi F$ (F — частота электромагнитного поля) в результате прецессионного движения ядерного магнитного момента вокруг направления внутренних локальных магнитных полей. Возникновение эффективных локальных полей на ядре связано с особенностями поведения электронной и магнитной подсистем ферромагнетика. Наибольший вклад в формирование локального магнитного поля вносят два вида взаимодействий: 1) взаимодействие ядерного спина с электронной подсистемой иона, которому принадлежит ядро; 2) взаимодействие ядерного спина с магнитными моментами ионов окружения. В первом случае такие взаимодействия называются сверхтонкими взаимодействиями, а локальное магнитное поле — полем сверхтонкого взаимодействия H_{HF} . Величина поля H_{HF} на ядрах *3d*-элементов достигает 10^5-10^6 Ое. В основе второго механизма лежат диполь-дипольные взаимодействия ядерного спина с полными магнитными моментами ионов окружения. Величина локальных магнитных полей, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием, может достигать 10^3-10^4 Ое. Расчеты показали [37], что в *3d*-элементах основной вклад в H_{HF} вносят электроны внутренних замкнутых *1s*-, *2s*- и *3s*-орбиталей. Для иона марганца, находящегося в магнитоупорядоченном состоянии в составе твердого раствора РЗМ, это связано со спиновой поляризацией внутренних *s*-электронов в результате их обменного взаимодействия с неспаренными *3d*-электронами. При этом *s*-электроны с направлением спина, параллельным суммарному магнитному моменту иона марганца, притягиваются к *3d*-электронам, а *s*-электроны с противоположным направлением спина отталкиваются. В результате *s*-электроны со спином „вниз“ уменьшают радиус своей орбиты, а электроны со спином „вверх“ увеличивают его (если полный магнитный момент иона марганца имеет направление „вверх“). Ввиду малости радиусов орбит *s*-электронов на ядре создаются большие поля H_{HF} . Такой механизм формирования локального поля H_{HF} определяет также его направление: H_{HF} ориентировано противоположно полному магнитному моменту электронной подсистемы, т.е. направлению спонтанной намагниченности ферромагнетика. Считается, что изменение спиновой плотности за счет поляризации *1s*- и *2s*-орбиталей в *3d*-элементах с неспаренными *3d*-электронами приводит к увеличению поля H_{HF} , а поляризация *3s*-орбитали — к его уменьшению [38].

В основе ФМ-характера упорядочения ионов марганца в РЗМ лежит механизм сверхобмена $Mn^{3+} \leftrightarrow O^{2-} \leftrightarrow Mn^{4+}$ [3]. Такой механизм переноса спина e_g -электрона (с сохранением его направления) по B -позициям в перовскитовой структуре означает, что ион марганца, находящийся в строго определенной кристаллохимической B -позиции, изменяет свою валентность с 3+ на 4+ и обратно с частотой, равной частоте сверхобмена. Нижнюю границу частоты сверхобмена можно оценить по частоте перескока между поляронными состояниями в парамагнитной области (табл. 2), которая составляет $\nu \approx 10^{12}$ Hz. Это означает, что поле $H_{НФГ}$ на ядре марганца будет осциллировать с частотой, соответствующей частоте изменения количества $3d$ -электронов, число которых для Mn^{4+} и Mn^{3+} равно 3 и 4 соответственно. Квантово-химический расчет [38] показал, что для $3d$ -элементов, имеющих внешнюю оболочку вида $3d^y$ (где y — число неспаренных электронов на незамкнутом $3d$ -уровне), с высокой точностью реализуется линейный ход зависимости $H_{НФГ}$. При анализе данной зависимости было установлено, что при изменении числа y от 3 до 4, т.е. при изменении валентности марганца от Mn^{4+} до Mn^{3+} , погрешность в определении $H_{НФГ}$ по линейной зависимости $H_{НФГ}(y)$ не превышает 3%. Из этого результата можно сделать два важных вывода. Первый вывод заключается в том, что по резонансной частоте F сигнала ЯМР, зная граничные резонансные частоты локализованных состояний иона, можно определить среднюю валентность $\bar{\omega}$ иона, который находится в состоянии переменной валентности (например, в состоянии сверхобмена при ферромагнитном упорядочении). Усредненная валентность имеет смысл вероятности нахождения иона в одном из возможных валентных состояний. Например, в РЗМ ион марганца в B -позиции переходит из трехвалентного в четырехвалентное состояние и обратно с частотой больше 10^{12} Hz. Если его средняя валентность $\bar{\omega} = 3.4$, это означает, что вероятность нахождения марганца в трехвалентном состоянии составляет 60%, а в четырехвалентном состоянии — 40%. С помощью ЯМР-исследований на ^{55}Mn установлено, что резонансные частоты $F(Mn^{4+}) = 320$ MHz [19,39] и $F(Mn^{3+}) = 410$ MHz [40,41] соответствуют локализованным состояниям марганца Mn^{4+} и Mn^{3+} . Для переменной валентности ионов Mn в B -позициях перовскитовой структуры РЗМ с учетом линейного характера зависимости $H_{НФГ}(y)$ средняя валентность марганца равна

$$\bar{\omega} = \frac{4F(Mn^{3+}) - 3F(Mn^{4+}) - F}{F(Mn^{3+}) - F(Mn^{4+})}, \quad (1)$$

где F — резонансная частота спектра ЯМР ^{55}Mn .

Второй вывод заключается в возможности определения локального поля $H_{НФГ}$ на ядре ^{55}Mn по резонансной частоте F , которая связана с ларморовской циклической

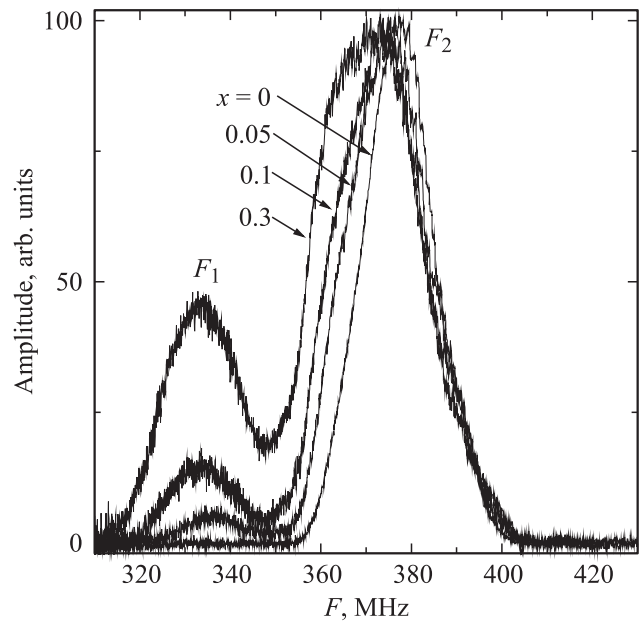


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{55}Mn (77 K) керамических образцов $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_{3\pm\delta}$.

частотой ω_0 обычным соотношением $\omega_0 = 2\pi F$,

$$H_{НФГ} = \frac{F}{\gamma_{Mn}}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 5, в РЗМ $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_{3\pm\delta}$ для $x = 0$ резонансная частота сигнала ЯМР на ядрах ^{55}Mn равна 377 MHz. При частоте сверхобмена $\nu > 10^{12}$ Hz ядерный магнитный момент ^{55}Mn при резонансном поглощении энергии за один оборот прецессии вокруг направления поля $H_{НФГ}$ изменяет свою частоту вращения более чем $\nu/F \approx 3000$ раз. Условие $\nu/F \ll 1$ соответствует локализованным состояниям марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} . В этом случае резонансная кривая ЯМР ^{55}Mn имеет вид двух хорошо разрешенных пиков с резонансными частотами 320 и 410 MHz, соответствующих ионам стабильной валентности Mn^{4+} и Mn^{3+} . При $\nu/F \sim 1$ вклад в резонансную кривую вносят оба состояния Mn^{4+} и Mn^{3+} , и она представляет собой один очень широкий „размазанный“ на весь диапазон от 320 до 410 MHz сигнал поглощения. При $\nu/F \gg 1$ резонансная кривая представляет собой широкий гауссиан с резонансной частотой, соответствующей среднему локальному полю $H_{НФГ}$. Ее вид отличается от обычной кривой ЯМР чрезмерным уширением, которое зависит от соотношения ν/F . На вид этой кривой влияет дефектность кристаллической решетки (анионные и катионные вакансии, наноструктурные неоднородности кластерного типа). Влияние дефектности сказывается на изменении спиновой плотности на ионе с центром формирования сигнала ЯМР, что приводит к изменению поля $H_{НФГ}$ за счет изменения спиновой поляризации на ядре и, как следствие, к несимметричному уширению резонансной кривой.

3.6. Магниторезонансные свойства. Локальные магнитные и валентные состояния ионов марганца, участвующих в высокочастотном электронном сверхобмене, характеризуют спектры ЯМР ^{55}Mn на рис. 5. С повышением x уменьшается основная резонансная частота F_2 , увеличиваются ширина спектра и его асимметрия, особенно в низкочастотной области. Это согласуется с уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} , замещаемых Ni^{3+} (табл. 1), и свидетельствует о повышении наноструктурной неоднородности перовскитовой фазы. Вызывает интерес появление более локализованного состояния ионов марганца повышенной валентности на частоте $F_1 \approx 330 \text{ MHz}$ (близкой к Mn^{4+}) вследствие нарушения ионами Ni^{3+} высокочастотного электронного сверхобмена между $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

В табл. 2 на основании анализа представленных на рис. 5 резонансных кривых приведены рассчитанные по (1) и (2) значения средней валентности марганца ($\bar{\omega}_1$ и $\bar{\omega}_2$) и полей сверхтонкого взаимодействия (H_{HF1} и H_{HF2}) для двух резонансных частот F_1 и F_2 . Значения среднего локального поля $H_{\text{HF1}} = 315\text{--}318 \text{ kG}$ и $H_{\text{HF2}} = 351\text{--}357 \text{ kG}$ свидетельствуют о наличии двух неэквивалентных кристаллографических B -позиций перовскитовой структуры. Позиция с меньшим значением поля H_{HF1} соответствует ионам марганца, имеющим в первой катионной сфере окружения ионы Ni^{3+} , что препятствует участию марганца в этой позиции в сверхобмене. Монотонное уменьшение H_{HF1} и H_{HF2} с ростом содержания никеля подтверждает вывод об ослаблении никелем обменных взаимодействий.

3.7. Магниторезистивные свойства. Поскольку манганит-лантановые перовскиты представляют непосредственный интерес как магниторезистивные ма-

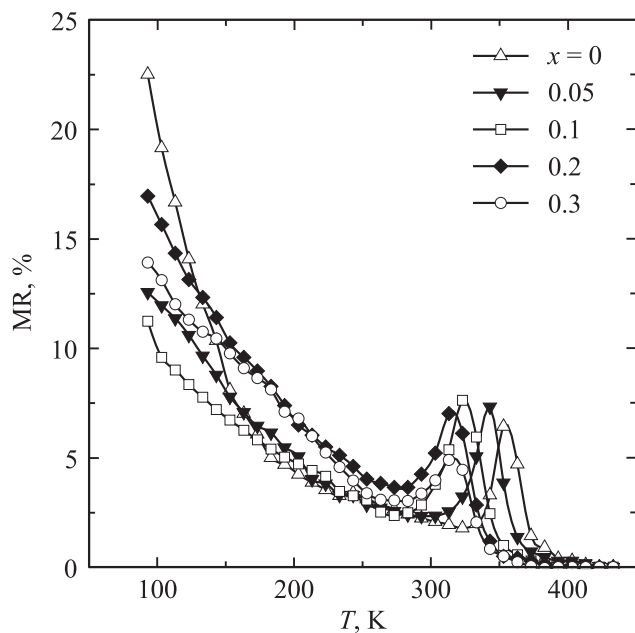


Рис. 6. Температурные зависимости магниторезистивного эффекта ($H = 5 \text{ kOe}$) керамических образцов.

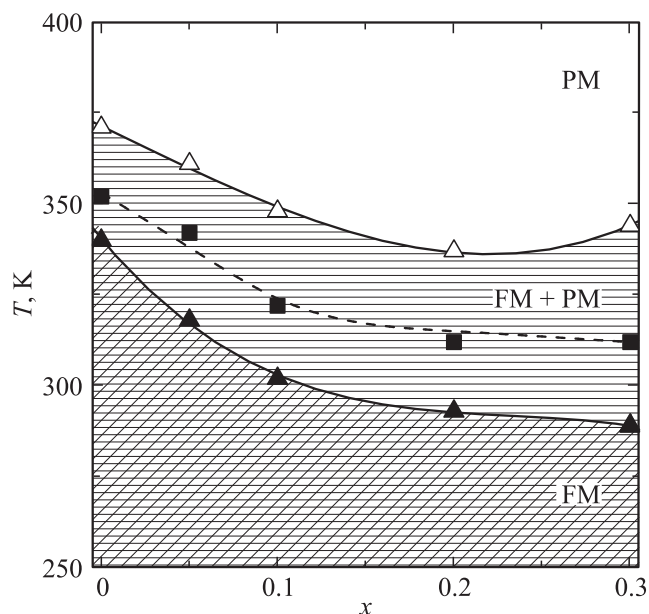


Рис. 7. Фазовая диаграмма $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. PM — парамагнитное состояние, FM — ферромагнитное состояние. Треугольники — данные, полученные из магнитных измерений (χ_{ac}), квадраты — из магниторезистивных (T_p). Штриховая линия соответствует температуре, при которой наблюдается максимальная скорость упорядочения магнитного момента ($|d\chi_{\text{ac}}/dT| = \text{max}$).

териалы, на рис. 6 приведены температурные зависимости МР-эффекта для образцов различных составов. Как и для большинства керамических манганитперовскитов, наблюдаются два типа МР-эффекта: 1) пик МР-эффекта при T_p вблизи температур фазовых переходов T_c и T_{ms} ; 2) особенность в низкотемпературной области, которая по величине превосходит первый пик в 2–3 раза. Величина МР-эффекта при T_p слабо изменяется с x . Температура T_p аналогично T_c и T_{ms} понижается с ростом x . МР-эффект в низкотемпературной области связан с тунелированием на межкристаллитных границах и зависит от размера кристаллитов и ширины их границ, которые в свою очередь определяются составом и температурой спекания.

Отдельный интерес представляет магнитная фазовая диаграмма, приведенная на рис. 7, которая характеризует сильную взаимосвязь магнитных и электрических свойств в РЗМ. Максимальное значение $4\pi N\chi_{\text{ac}}$ (рис. 2) соответствует содержанию ФМ-фазы. Точка перегиба внутри интервала ΔT_c (размытие фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик), в которой $d\chi_{\text{ac}}/dT$ принимает максимальное значение, соответствует температуре, при которой происходит упорядочение максимального количества ФМ-центров (Mn^{3+} и Mn^{4+}) (штриховая линия на рис. 7). Следует отметить, что температура пика МР-эффекта T_p хорошо согласуется с температурой, при которой в единичном температу-

ном интервале происходит упорядочение максимального количества ФМ-центров.

4. Заключение

Получены и исследованы рентгеноструктурным, магнитным, ЯМР ^{55}Mn , резистивным и магниторезистивным методами керамические лантан-стронциевые манганиты, в которых марганец частично замещен ионами никеля — $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

Показано, что ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженная перовскитовая структура содержит анионные, катионные (в А-позициях) вакансии и наноструктурные плоскостные кластеры, образованные суперпозицией разновалентных ионов $\text{Mn}_A^2 - \text{Mn}_B^4$.

Установлены закономерности влияния x на структуру и свойства манганитперовскитов. Замещение Mn^{3+} ионами Ni^{3+} приводит к уменьшению параметра решетки a и температур фазовых переходов T_c и T_{ms} вследствие нарушения сверхобменных высокочастотных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. Концентрационные зависимости энергии активации подтвердили ослабление ионами Ni электронного сверхобмена $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Обнаружен аномальный магнитный гистерезис $\chi_{ac}(H)$ при 77 К, который соответствует поведению кривых намагничивания $M(H)$ в сложных магнитных системах с однонаправленной обменной анизотропией, обусловленной антиферромагнитным действием со стороны ФМ-матричной структуры на магнитные моменты сверхстехиометрического марганца Mn^{2+} , находящегося в А-позициях перовскитовой структуры и образующего наноструктурные плоскостные кластеры.

Определенные по резонансным частотам средние локальные поля сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{HF1}} = 315 - 318 \text{ kG}$ и $H_{\text{HF2}} = 351 - 357 \text{ kG}$ свидетельствуют о наличии двух неэквивалентных кристаллографических В-позиций перовскитовой структуры. Концентрационные изменения широких асимметричных спектров ЯМР ^{55}Mn и монотонное уменьшение полей H_{HF1} указывают на нарушение Ni^{3+} электронного сверхобмена между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, ослабление обменных взаимодействий, неоднородность окружения марганца другими ионами и дефектами, в том числе вакансиями и кластерами.

Для керамических образцов установлены два типа магниторезистивного эффекта, один из которых наблюдается вблизи температур фазовых переходов T_c и T_{ms} и связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, а другой — в низкотемпературной области — имеет туннельный характер, мезоструктурную масштабность и обусловлен вероятностью рассеяния носителей на межкристаллитных границах.

Построена фазовая диаграмма $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, на которой определены области пара- и ферромагнитных фаз, а также промежу-

точная область, связанная с мезоскопическим магнитным фазовым расслоением.

Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
- [2] E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [3] M.B. Salamon, M. Jaime. Rev. Phys. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [4] D.M. Edwards. Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
- [5] В.П. Пащенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [6] S. Khizroev, Y. Hijazi, R. Chomko, S. Mukherjee, R. Chantrell, X. Wu, R. Carley, D. Litvinov Appl. Phys. Lett. **86**, 042 502 (2005).
- [7] F. Yang, L. Mechin, J.M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. J. Appl. Phys. **99**, 024 903 (2006).
- [8] V. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V.Mikhaylov, V. Prokopenko, M. Arciszewska, Yu. Bukhantsev, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak. J.Magn. Magn. Mater. **246**, 40 (2002).
- [9] З.А. Самойленко, В.Д. Окунев, Е.И. Пушенко, Т.А. Дьяченко, А. Черенков, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, A. Abal'oshev, A. Klimov, A. Szewczyk. ЖТФ **73**, 2, 118 (2003).
- [10] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **62**, 3834 (2000).
- [11] В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак. ФТТ **45**, 870 (2003).
- [12] А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф. Ревенко, В.К. Прокопенко, А.А. Шемяков, В.А. Турченко, В.Я. Сычева, Б.М. Эфрос, В.П. Комаров, Л.Г. Гусакова. Металлофизика и новейшие технологии **32**, 487 (2010).
- [13] V.P. Pashchenko, A.A. Shemyakov, V.K. Prokopenko, V.N. Derkachenko, O.P. Cherenkov, V.I. Mihajlov, V.N. Varyukhin, V.P. Dyakonov, H. Szymczak. J. Magn. Magn. Mater. **220**, 52 (2000).
- [14] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. ФНТ **33**, 870 (2007).
- [15] Z. Yang, L. Ye, X. Xie. Phys. Status Solidi B **220**, 885 (2000).
- [16] M.-H. Phan, T.-L. Phan, S.-C. Yu, N.D. Tho, N. Chau. Phys. Status Solidi B **241**, 1744 (2004).
- [17] M.M. Savosta, P. Novak. Phys. Rev. Lett. **87**, 137 204 (2001).
- [18] C.J. Oates, Cz. Kapusta, M. Sikora, P.C. Riedi, C. Martin, C. Yaicle, A. Maignan, M.R. Ibarra. Phys. Rev. B **71**, 014 430 (2005).
- [19] Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto, T. Ohno, K. Zenmyo, H. Kubo, T. Nakajima, Y. Ueda. Phys. Rev. Lett. **96**, 037 202 (2006).
- [20] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [21] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **60**, R 15 002 (1999).
- [22] В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев. Неорган. материалы, **35**, 1509 (1999).
- [23] А.П. Носов, А.Б. Ринкевич, В.Г. Васильев, Е.В. Владиморова. ФММ **106**, 36 (2008).
- [24] К.Б. Власов, А.И. Мицек. ФММ **14**, 498 (1962).
- [25] К.П. Белов. УФН **169**, 797 (1999).
- [26] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).

- [27] А.И. Мицек, В.Н. Пушкарь. Реальные кристаллы с магнитным порядком. Наук. думка, Киев (1978). 296 с.
- [28] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [29] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [30] N.F. Mott. Adv. Phys. **50**, 865 (2001).
- [31] А.В. Пашенко, В.П. Пашенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. ФТТ **50**, 1257 (2008).
- [32] Ю.А. Фирсов. Поляроны. Наука, М. (1975). 423 с.
- [33] J.M.D. Coey, M. Viret, S. vonMolnar. Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
- [34] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975).
- [35] G.H. Fuller. J. Phys. Chem. Ref. Data **5**, 835 (1976).
- [36] Е.А. Туров, М.П. Петров. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках. Наука, М. (1969). 260 с.
- [37] R.E. Watson, A.J. Freeman. Phys. Rev. **123**, 2027 (1961).
- [38] В.Н. Бержанский, Ю.В. Сорокин. Учен. зап. Таврического национального ун-та им. В.И. Вернадского. Физика **21**, 147 (2008).
- [39] К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. Письма в ЖЭТФ **72**, 867 (2000).
- [40] G. Papavassiliou, M. Belesi, M. Fardis, M. Pissas, J. Dolinsek, C. Dimitropoulos, J.P. Ansermet. Phys. Rev. Lett. **91**, 147205 (2003).
- [41] M.M. Savosta, P. Novak, Z. Jirak, J. Hejtmanek, M. Marysko. Phys. Rev. Lett. **79**, 4278 (1997).