

05

## Линейное расширение, фазовое расслоение и магнитные неоднородности $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$

© Н.И. Солин, В.А. Казанцев

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: solin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2013 г.)

В монокристаллах  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  в парамагнитном состоянии обнаружена связь теплового расширения с магнитными, магнитно-транспортными свойствами. Магнитно-транспортные и решеточные свойства, особенности нейтронных характеристик монокристаллов  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  объясняются фазовым расслоением в парамагнитном состоянии на магнитные неоднородности (кластеры) с ближним ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) и дальним ( $> 10^2 \text{ \AA}$ ) порядком. Проведенные исследования демонстрируют, что кластеры тесно связаны с решеткой и что магнитные неоднородности в парамагнитной области коррелированы до  $T \sim 250\text{--}300 \text{ K} \gg T_C$ .

Работа поддержана программой научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН — проект 12-С-2-1026.

### 1. Введение

Большое разнообразие физических свойств манганитов лантана связано с тем, что в них тесно взаимосвязаны магнитные, орбитальные, зарядовые и решеточные степени свободы. Исходное соединение  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнитным диэлектриком и никакими магниторезистивными свойствами не обладает.  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  становится ферромагнитным металлом при замещении одной трети ионов  $\text{La}^{+3}$  ионами двухвалентных щелочных металлов ( $\text{Me} \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с эффектом колоссального уменьшения электросопротивления в магнитном поле вблизи температуры Кюри ( $T_C = 250\text{--}350 \text{ K}$ ). Хотя первые теоретические объяснения транспортных свойств манганитов были выполнены в рамках модели двойного обмена [1], более поздние исследования показывают важность искажений Яна–Теллера (JT) вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия [2]. В настоящее время природа колоссального магнитосопротивления в основных чертах выяснена, и она объясняется в модели фазового расслоения [3]. В этой модели предполагается, что когда концентрация носителей недостаточна для превращения образца в металл, электрону выгодно из-за выигрыша в обменной энергии создавать в непроводящей антиферромагнитной матрице проводящий ферромагнитный кластер. Механизм локализации носителей и физическая природа возникновения фазового расслоения в манганитах тесно связаны локализацией носителей на искажениях JT с образованием поляронов [2,4].

Уменьшение концентрации легирующих элементов ( $x < 1/3$ ), катионные и анионные вакансии уменьшают  $T_C$  манганитов относительно значений  $T_C$  соединений с оптимальным легированием с  $x = 1/3$ . Магнитные, оптические и резонансные исследования [5] таких соединений свидетельствуют об их магнитной неоднородности и в парамагнитной области температур. Модель

фазового расслоения [3] допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости типа ферромагнитных капель (магнитных флуктуаций малого радиуса или „температурных ферронов“) выше температуры магнитного упорядочения  $T_C$  [6]. Расчеты показывают [7], что введение в систему замороженного беспорядка приводит к собственным неоднородностям, присущим и совершенным кристаллам, и к существованию обоих — проводящей и непроводящей — фаз не только в антиферромагнитной матрице, но и в парамагнитной области до  $T^*$  (аналога температуры Гриффитса [8]) порядка температуры Кюри  $T_C$ -проводящих манганитов.

Из-за сильной связи между решеткой и орбитальными, магнитными и зарядовыми степенями свободы, происходящих в этих системах манганитов, полное понимание магнитных, магнитотранспортных свойств требует всесторонних знаний свойств решетки. Решеточные искажения, сопровождающие магнитные фазовые переходы и магнитотранспортные явления не только в кубических [9–12], но и в квазидвумерных манганитах [13,14], свидетельствуют, по видимому, в пользу сильного электрон-фононного взаимодействия. Наиболее убедительным подтверждением электрон-фононного взаимодействия являются экспериментальные наблюдения сильного влияния изотопов кислорода на  $T_C$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [15]. В поликристаллах  $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  возникновение  $10\text{--}12 \text{ \AA}$  кластеров сопровождается большими аномалиями объемного расширения не только вблизи  $T_C$ , но в парамагнитной области при температурах  $T \approx 300\text{--}350 \text{ K} \gg T_C \approx 110 \text{ K}$  [9].

В целом ряде монокристаллов слабелегированных манганитов лантана  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} \equiv \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Sr}, x = 0.07\text{--}0.1$ ), в том числе и в нелегированном  $\text{LaMnO}_3$ , в области комнатной температуры  $T = 270\text{--}300 \text{ K}$ , примерно в 2 раза превышающей тем-

пературы Кюри и Нееля  $T_C \sim T_N \sim 120\text{--}150\text{ K}$ , существенно ниже температуры структурных переходов этих образцов, обнаружены изменения электрических и магнитных свойств [16]. Определенные из магнитотранспортных свойств закономерности изменения размера кластеров от температуры и напряженности магнитного поля удовлетворительно описываются [17,18] в модели фазового расслоения на металлические капли малого радиуса в парамагнитной матрице [6]. Эти результаты показывают, что аномалии физических свойств вблизи комнатной температуры являются общим свойством слаболегированных манганитов. Предполагается, что из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке кластеры в слаболегированных манганитах возникают при температуре  $T \approx 300\text{--}350\text{ K}$ , близкой к  $T_C$  металлических ферромагнитных манганитов с  $x \sim 0.2\text{--}0.3$  [16]. Однако связь магнитных неоднородностей в парамагнитной области с решеточными искажениями, а в целом свойства решетки слаболегированных манганитов, мало изучены. Исследования линейного расширения в монокристаллах  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  [19] демонстрируют связь решеточных искажений в парамагнитной области с магнитными неоднородностями. Данная работа поставлена с целью выяснения связи решеточных искажений с магнитными и магнитно-транспортными свойствами в монокристалле  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ , имеющего близкую концентрацию акцептора из другого щелочного металла. Неясными были вопросы: сопровождается ли возникновение неоднородностей в парамагнитной области изменениями параметров решетки? Хаотически распределены кластеры, коррелированы ли они и ориентированы определенным образом относительно кристаллографических осей, как было обнаружено при низких температурах [20,21]? Как связаны магнитно-транспортные свойства с решеточными искажениями?

## 2. Образцы и методики

Исследования линейного расширения, магнитных и магнитно-транспортных свойств монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ <sup>1</sup> проведены в широкой области температур  $T = 80\text{--}400(650)$ . Согласно рентгеновским исследованиям, образцы однофазны и при комнатной температуре имеют структуру орторомбической симметрии с параметрами  $a = 5.655\text{ \AA}$ ,  $b = 5.531\text{ \AA}$ ,  $c = 7.642\text{ \AA}$ . Согласно нейтронным исследованиям [20], образец ниже  $T_C = 126\text{ K}$  становится ферромагнетиком, а ниже  $T_N = 122\text{ K}$  переходит в скошенное антиферромагнитное состояние (CAF) с углом скоса  $\theta = 13^\circ$ , с ферромагнитным обменом  $J_1 = 1\text{ meV}$  в слое и антиферромагнитным обменом  $J_2 = -0.28\text{ meV}$  между слоями. Интерес к  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  был обусловлен еще тем, что ниже  $T \approx 175\text{ K}$  на температурной зависимости интенсивности ферромагнитного пика

<sup>1</sup> Выращен Л. Пинсард (L. Pinsard) и др. [22] в Лаборатории химии твердого тела Парижского университета.

Брэгга обнаружены аномалии, приписываемые авторами структурному переходу неизвестной природы. На интенсивность ферромагнитного пика Брэгга, соответствующей  $T_C = 126\text{ K}$ , накладывается дополнительная интенсивность (около 7–10% от общей интенсивности), исчезающая при  $T \approx 175\text{ K}$  [20]. При  $T > T_{00}$ ,  $\approx 560\text{ K}$  в  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  происходит переход от орторомбической фазы с динамическим и статическим эффектом Ян-Теллера в псевдокубическую фазу с динамическим эффектом [21].

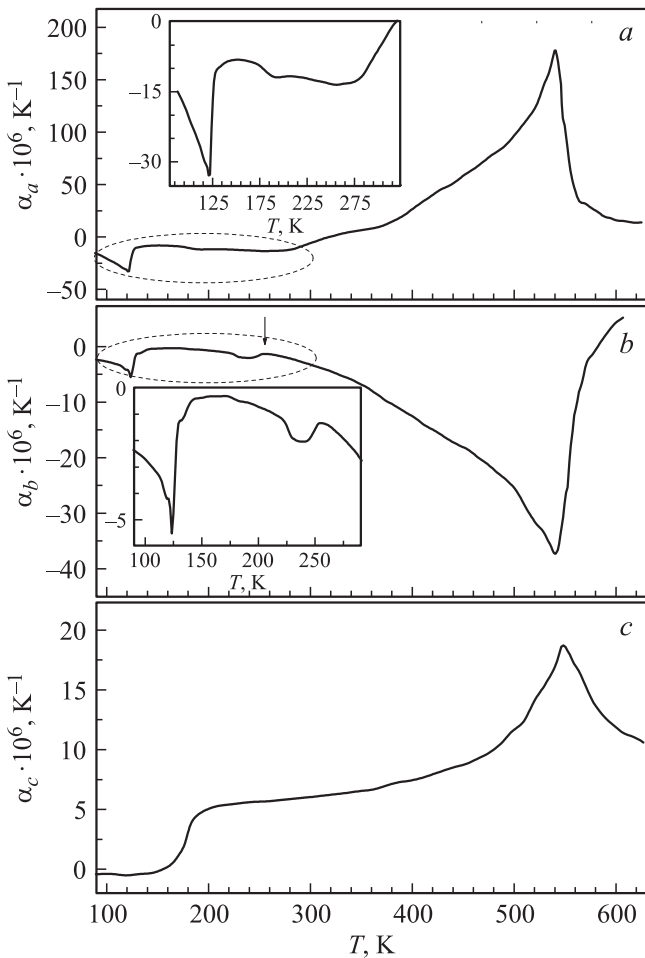
Коэффициенты линейного расширения были исследованы на кварцевом dilatометре ULVAC-SINKU RIKO (JAPAN) в температурном интервале от 77 до 650 K в динамическом режиме при скорости изменения температуры 2 K/min. Для исключения вклада химической неоднородности образца все исследования проведены на одном образце в виде параллелепипеда с размерами  $\sim 3 \times 3 \times 1\text{ mm}$ , вырезанного (с точностью  $\sim 5\text{--}10^\circ$ ) вдоль основных орторомбических направлений. Магнитные измерения проведены в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН на сквид-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Измерения электросопротивления проведены 4 контактным методом на постоянном токе с внутренним сопротивлением вольтметра более  $10^9\ \Omega$ . Контакты приготовлены из In ультразвуковым паяльником.

## 3. Результаты

На рис. 1 приведены результаты исследований коэффициента линейного расширения  $\alpha_i$  ( $i \equiv a, b, c$ ) монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  вдоль основных орторомбических направлений  $a, b, c$ . Хорошо видны анизотропия  $\alpha_i$  и их аномалия в четырех областях температур:

1. Выше  $T > 650\text{ K}$  значения  $\alpha_i$  не зависят от кристаллографического направления,  $\alpha_a \sim \alpha_b \sim \alpha_c$ . V-образное изменение  $\alpha_i$  в широкой области температур 600–400 K с пиком  $\alpha_i$  при  $T = 540 \pm 2\text{ K}$  соответствует переходу от псевдокубической к орторомбической фазе, обнаруженной нейтронными исследованиями при  $T \approx 560\text{ K}$  [21]. Можно ожидать, что это переход первого рода, т.к. наблюдается гистерезис  $\alpha_i$  при нагреве и охлаждении ниже 540 K.

2. Размеры образца вдоль осей  $a$  и  $b$  ниже  $\sim 300\text{ K}$  изменяются необычно. Из вставки на рис. 1,  $a$  видно, что ниже  $T \approx 300\text{ K}$   $\alpha_a$  коэффициент линейного расширения становится отрицательным и слабо зависит от температуры до  $T \approx 200\text{ K}$ . Таким образом, размер образца не уменьшается, а увеличивается при понижении температуры. При  $T \sim 175\text{ K}$   $\alpha_a$  испытывает изгиб (излом). Скачок (выброс)  $\alpha_b < 0$  при  $T \approx 250\text{ K}$  весьма значителен и сравним с  $\lambda$ -образным изменением  $\alpha_b$  вблизи  $T_N$  (вставка на рис. 1,  $b$ ). Согласно симметрии кристалла изменения  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  должны быть близкими. Характер изменений  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  примерно одинаков, но имеются значительные различия. Результаты могут быть



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента линейного расширения вдоль орторомбических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  (рис. 1,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответственно). На вставках показаны увеличенные значения  $\alpha_i$ . Монокристалл  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ .

обусловлены двойникованием или некоторой неточностью ориентировки кристалла.

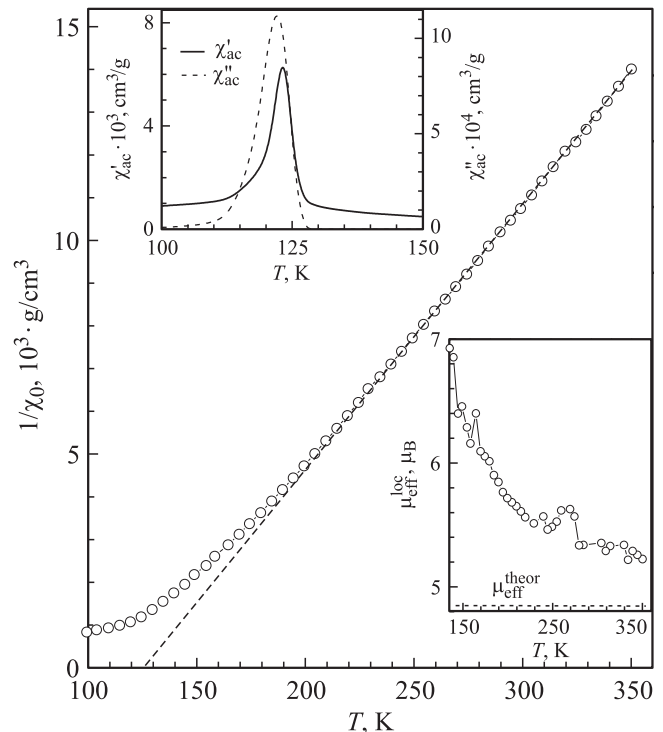
3.  $\lambda$ -образное поведение  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  (вставки на рис. 1,  $a$  и 1,  $b$ ) вблизи  $T \approx 120\text{--}130\text{ K}$  является типичным для фазового перехода 2 рода и наблюдается при  $T \approx T_N = 122\text{ K}$ .

4. Решетка вдоль оси  $c$  при понижении температуры (рис. 1,  $c$ ) до  $\approx 200\text{ K}$  ведет себя „нормально“ — сжимается, ниже  $T \sim 190\text{ K}$  ведет себя „ненормально“: резко сжимается при  $T \approx 175\text{ K}$ , а далее слабо расширяется ( $\alpha_c < 0$  и  $|\alpha_c| \ll |\alpha_a|, |\alpha_b|$ ). Температура резкого уменьшения  $\alpha_c$  согласуется с температурой аномалии интенсивности ферромагнитного пика Брэгга вблизи  $175\text{ K}$ , обнаруженной нейтронными исследованиями. При  $T \approx T_N = 122\text{ K}$  и вблизи  $T \approx 250\text{ K}$  заметных аномалий в  $\alpha_c$  не обнаружено.

Парамагнитная восприимчивость монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  (рис. 2) при температурах  $T \sim 225\text{--}350\text{ K}$  может быть описана законом Кюри–Вейса (CW)  $1/\chi_0 \sim \mu_{\text{eff}}^2/T - \theta$  с парамагнит-

ной температурой Кюри  $\theta \approx 124\text{ K}$  и с эффективным моментом  $\mu_{\text{eff}} \approx 5.4\mu_B$ , значительно превышающим теоретическое значение  $\mu_{\text{eff}} = 4.84\mu_B$  (штриховая линия на рис. 2). Парамагнитная восприимчивость анализировалась введением локального эффективного момента  $\mu_{\text{eff}}^{\text{loc}} \sim d(1/\chi_0)/dT$  (нижняя вставка на рис. 2). Такой анализ показывает, что, строго говоря, закон CW в указанной области температур не выполняется, т.к.  $\mu_{\text{eff}}$  зависит от температуры. В интервале  $350\text{--}250\text{ K}$  величина  $\mu_{\text{eff}}^{\text{loc}}$  слабо увеличивается с уменьшением температуры, показывает аномалию при  $250\text{--}270\text{ K}$  и резко возрастает ниже  $200\text{ K}$ . Такое поведение характерно для манганитов. В  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  отклонение от закона CW и магнитные неоднородности, увеличивающиеся с понижением температуры, возникают ниже температуры структурного перехода  $T_{\text{OR}} = 705\text{ K}$  — от ромбоэдрической к орторомбической решетке [23]. Закон CW для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  выполняется только при  $T > 450\text{ K} \approx T_{00'}$ , выше температуры перехода от орторомбической Pnmb фазы к псевдокубической [24]. Отклонение  $1/\chi_0$  от закона CW сигнализирует о возникновении магнитной неоднородности при высоких температурах, о появлении конкуренции между парамагнетизмом и формирующимися ферромагнитными каплями.

На верхней вставке рис. 2 приведены температурные зависимости действительной  $\chi'_{ac}$  и мнимой  $\chi''_{ac}$  частей



**Рис. 2.** Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости. Верхняя вставка — температурные зависимости действительной  $\chi'_{ac}$  и мнимой  $\chi''_{ac}$  части магнитной проницаемости на частоте  $80\text{ Hz}$ . Нижняя вставка — температурная зависимость локального эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}^{\text{loc}}$ . Монокристалл  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ .

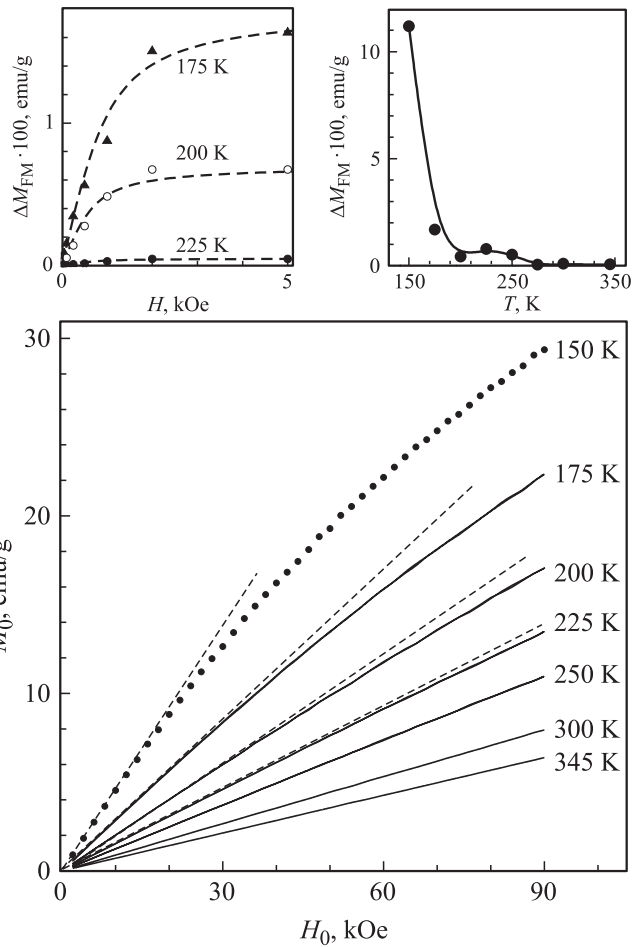
магнитной проницаемости на частоте 80 Hz монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ . Значения  $\chi'_{ac}$  и  $\chi''_{ac}$  показывают пиковые значения при  $T \approx 123 \text{ K} \approx T_N$ . Мнимая  $\chi''_{ac}$  часть магнитной проницаемости  $\chi''_{ac} > 0$  возникает при  $T \approx 128 \text{ K} \approx T_C$  и  $\chi''_{ac} \approx 0$  при более высоких температурах. Такое поведение  $\chi''_{ac}$  означает, что аномалии  $\alpha_c$  (рис. 1, c) и аномалии интенсивности ферромагнитного пика Брэгга при  $T \approx 175\text{--}200 \text{ K}$  [21] не связаны химической неоднородностью образца, например, существованием ферромагнитных частиц с  $T_C = 175\text{--}200 \text{ K}$ .

Для выяснения природы особенностей физических свойств монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  исследованы и проанализированы полевые зависимости намагниченности в магнитном поле  $H$  до 90 кОе в парамагнитной области при фиксированных температурах  $T = 150\text{--}345 \text{ K}$  (рис. 3). При  $T \geq 250 \text{ K}$  намагниченность  $M(H, T) = \chi_0(T) \cdot H$  растет пропорционально напряженности магнитного поля с зависящей от температуры  $\chi_0(T)$ . При  $T \leq 250 \text{ K} \approx 2T_C$  наблюдается отклонение от линейной зависимости  $M(H)$  (пунктирные линии на рис. 3). Здесь вид  $M(H)$  существенно изменяется (рис. 3): намагниченность нелинейно зависит от  $H$ : она резко возрастает при  $H < 1\text{--}2 \text{ kOe}$ , далее монотонно нелинейно возрастает. С понижением температуры отклонение от линейной зависимости  $M(H)$  происходит в меньших полях ( $H \geq 15 \text{ kOe}$  при 150 К). Экстраполяция  $M(H)$  демонстрирует существование ферромагнитной компоненты намагниченности  $\Delta M_{FM}$ . Поведение  $M(H)$  характерно для парамагнетика при внедрении в него ферромагнитных частиц разных размеров и может быть записано выражением

$$M(H, T) = \Delta M_{FM}(H, T) + \chi_0(H, T) \cdot H. \quad (1)$$

Значение  $\Delta M_{FM}(H)$  резко возрастает в малых полях  $H = 0.5\text{--}1 \text{ kOe}$  (верхняя левая вставка рис. 3), насыщается в полях 2–3 кОе. Ферромагнитная составляющая  $\Delta M_{FM}$  сначала слабо меняется после возникновения ниже 250 К, затем резко увеличивается при  $T < 200 \text{ K}$  (верхняя правая вставка рис. 3). Для объяснения поведения  $M(H)$  нужно предположить существование крупных и мелких частиц. Первая часть (1) характеризует крупные частицы, вторая — мелкие частицы.

В достаточно больших однодоменных частицах силы анизотропии удерживают вектор намагниченности вдоль направления, соответствующего минимуму энергии. Когда размеры капель приближаются к межатомным и энергия капли  $K_{\text{eff}}V_{\text{cl}}$  ( $K_{\text{eff}}$  — эффективная энергия магнитной анизотропии,  $V_{\text{cl}}$  — объем кластера) становится меньше тепловой, вектор намагниченности становится неустойчивым и начинает совершать тепловые движения броуновского типа. Зависимость намагниченности  $I_{\text{cl}}$  такого кластера (суперпарамагнитного) от температуры и напряженности магнитного поля описывается формулой

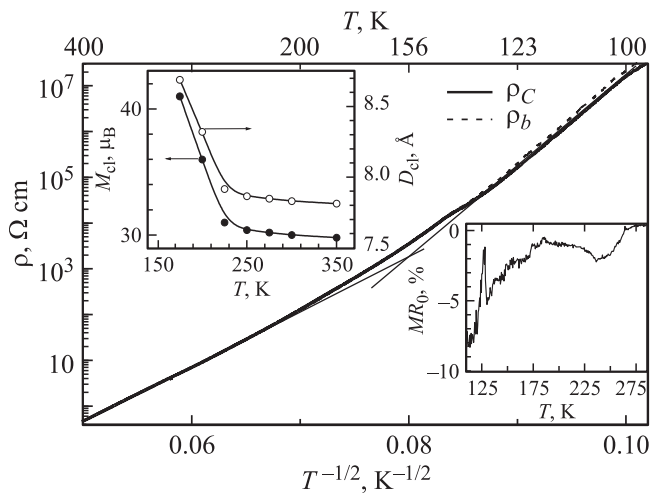


**Рис. 3.** Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля при  $T = 150\text{--}345 \text{ K}$ . Верхняя левая вставка — полевая зависимость ферромагнитной составляющей  $\Delta M_{FM}$  при  $T = 175\text{--}225 \text{ K}$ . Верхняя правая вставка — температурная зависимость ферромагнитной составляющей  $\Delta M_{FM}$ , экстраполированной к  $H = 0$ . Монокристалл  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ .

Ланжевена, если  $K_{\text{eff}}V_{\text{cl}} < k_B T$  [25]

$$I_{\text{cl}} \sim [\text{cth}(x) - 1/x], \quad (2)$$

где  $x = M_{\text{cl}}H/k_B T$ ,  $M_{\text{cl}} = n_{\text{cl}} S$  — магнитный момент кластера,  $n_{\text{cl}}$  — число молекул в кластере,  $S$  — магнитный момент молекулы. При больших значениях  $M_{\text{cl}}$  весь ход изменения  $I_{\text{cl}}(H)$  в суперпарамагнетиках даже при высоких температурах может проходить в легко достижимых полях  $\sim 10 \text{ kOe}$ . Полевые зависимости  $\Delta M_{FM}(H)$ , приведенные на верхней вставке рис. 3, приблизительно могут быть описаны выражением (2) при  $M_{\text{cl}} \sim (1\text{--}2) \cdot 10^4 \mu_B$  (пунктирные линии на верхней левой вставке рис. 3), что в сферической модели соответствует размеру кластеров  $d_{\text{cl}} \sim 70\text{--}80 \text{ \AA}$ . Оценки показывают, что при типичных для манганитов значениях энергий анизотропии  $K_{\text{eff}} \sim 10^5 \text{ erg/cm}^3$  эти кластеры не являются суперпарамагнитными, так как  $k_B T < K_{\text{eff}}^* V_{\text{cl}}$  [25]. Размеры кластеров, по-видимому, значительно больше 70–80 Å, вид кривой намагничивания



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  вдоль орторомбических осей  $c$  и  $b$ . Верхняя вставка — температурные зависимости магнитного момента и размера кластеров. Нижняя вставка — температурная зависимость магнитосопротивления вдоль оси  $c$ .

определяется формой и полем размагничивания неоднородностей. Из значений  $\Delta M_{\text{FM}}$  грубо можно оценить, что объем таких крупных кластеров может составить до 3–5% объема кристалла.

Показано [18], что вклад парапроцесса в нелинейное поведение намагниченности  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  существенно меньше наблюдаемых значений. Нелинейная зависимость намагниченности при  $T < 250$  К (вторая часть выражения (2)) объясняется существованием суперпарамагнитных нанокластеров. Используя выражение (2) из полевых зависимостей намагниченности в парамагнитном состоянии (рис. 3) были оценены размеры кластеров при  $T \leq 270$  К [18]. Более чувствительной для обнаружения магнитных неоднородностей оказалась методика измерений магнитной восприимчивости на переменном токе  $\chi_{\text{ac}}$  [16]. На верхней вставке рис. 4 приведены температурные зависимости магнитного момента  $M_{\text{cl}}$  и размера  $D_{\text{cl}}$  кластеров монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  при  $T \leq 350$  К, полученные из измерений полевых зависимостей  $\chi_{\text{ac}}$  в магнитном поле до 50 кОе. Видно, что магнитный момент кластера ( $M_{\text{cl}} \sim 30 \mu_{\text{B}}$  при  $T = 250\text{--}350$  К, т.е. состоящего из 7–8 ионов Mn) и размер кластера ( $\sim 7 \text{ \AA}$ ) слабо зависят от температуры до  $\sim 250$  К и резко возрастают при понижении температуры. Такое поведение  $M_{\text{cl}}$  согласуется с измерениями парамагнитной восприимчивости (рис. 2).

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности вдоль осей  $c$  и  $b$ . Ниже  $T \sim 140$  К обнаружена небольшая анизотропия — зависимость электропроводности от направления тока к кристаллографическим осям. В интервале  $T = 400\text{--}200$  К

температурная зависимость электропроводности описывается законом Эфроса–Шкловского (ES) [26]:  $\log \rho(T) \sim (1/T)^{1/2}$ . Изменение закона ES происходит ниже температуры  $T \sim 200$  К, при которой обнаружено anomalous сжатие образца вдоль оси  $c$  (рис. 1). Магнитосопротивление ( $MR_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ), измеренное в магнитном поле  $H = 16$  кОе, также показывает anomalous поведение при  $T \sim 175\text{--}200$  К: магнитосопротивление возникает при  $T \approx 270$  К, слабо зависит от температуры до  $T \approx 175$  К, далее резко увеличивается (нижняя вставка рис. 4).

#### 4. Обсуждение

Нейтронные исследования слаболегированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, x = 0\text{--}0.12$ ) свидетельствуют об их сложной — модулированной скошенной антиферромагнитной структуре при низких температурах [20,21]. Нелегированное соединение  $\text{LaMnO}_3$  является антиферромагнетиком А-типа и состоит из антиферромагнитно связанных ферромагнитных слоев Mn в плоскости  $(ab)$ . В легированном соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  в антиферромагнитной решетке  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  возникает ферромагнитная компонента вдоль оси  $c$ . При  $x \sim 0.05\text{--}0.10$  соединение является скошенным антиферромагнетиком, а при  $x = 1/3$  превращается в ферромагнитный металл с  $T_{\text{C}} \sim 250$  К. Обнаружение диффузного рассеяния нейтронов при  $x = 0.05\text{--}0.08$ , характерного для неоднородного ферромагнитного состояния, показывает существование электронного фазового разделения [20]. Оценены размеры неоднородностей (кластеров): кластеры анизотропные, имеют форму эллипсоида  $7\text{--}17 \text{ \AA}$  при  $0 < x \leq 0.08$ . В нелегированном  $\text{LaMnO}_3$  кластеры не обнаружены [27]. При  $x > 0.08$  размеры неоднородностей не определены, предполагается, что неоднородности сращиваются. Для состава образцов с  $0 < x < 0.125$  спиновая динамика показывает существование спин-волновых ветвей с высокой и низкой энергией, что отражает одновременное сосуществование скошенного антиферромагнитного и неоднородного магнитного состояний. При низких температурах неоднородности встроены в сложную так называемую модулированную скошенную антиферромагнитную структуру: кластер имеет форму пластины и определенным образом ориентирован относительно кристаллических осей, а магнитный момент кластера направлен вдоль оси  $c$  и перпендикулярен оси антиферромагнетизма [20,21,27].

Магнитные свойства монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  (рис. 2–4) свидетельствуют о возникновении фазового разделения в парамагнитной области температур ниже  $\approx 250$  К на магнитные неоднородности ближнего ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) и дальнего ( $> 10^2 \text{ \AA}$ ) порядка. Мы предполагали [28], что появление магнитных кластеров в парамагнитной области может сопровождаться решеточными искажениями и быть дополнительным доказательством

начала фазового расслоения в парамагнитной области. Видна связь между решеточными искажениями и возникновением магнитных кластеров. Анизотропное влияние кластеров на линейное расширение, их температурная зависимость свидетельствуют, что кластеры тесно связаны решеткой и, по-видимому, также определенным образом упорядочены и что магнитные неоднородности в парамагнитной области коррелированы.

Уменьшение  $\alpha_i$  ( $i \equiv a, b, c$ ) монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  вдоль основных орторомбических кристаллографических направлений с понижением температуры (рис. 1) обусловлено уменьшением энергии тепловых колебаний атомов, вследствие чего межатомные расстояния уменьшаются. Температурное поведение расширения манганитов обычно описывается законом Грюнайзена с температурой Дебая  $T_D \sim 500$  К [9,14]. Возникновение ферромагнитного или антиферромагнитного состояния может вызвать отталкивание или притяжение между ферромагнитными и антиферромагнитными слоями. Благодаря этому может происходить дополнительное расширение или сжатие решетки вдоль определенных направлений. При переходе в ферромагнитное состояние коэффициенты теплового расширения в  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [15] или  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  [12] увеличиваются,  $\alpha_i > 0$ , что соответствует тепловому расширению решетки. В монокристаллах  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  переход в скошенное антиферромагнитное состояние сопровождается сжатием решетки,  $\alpha_i < 0$  [12].

Можно предположить, что в манганитах лантана возникновение ферромагнитного порядка приводит к тепловому расширению, а переход в антиферромагнитное состояние сопровождается сжатием решетки. Температурные зависимости коэффициентов линейного расширения монокристалла  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  с близкой к  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  концентрацией акцептора и с близкими  $T_C = 128$  К и  $T_N = 121$  К [29] не противоречат предполагаемой модели. В  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  возникновение кластеров в парамагнитной области сопровождается дополнительным расширением при  $T \approx 310\text{--}350$  К  $\approx T_C$   $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с  $x \approx 0.2\text{--}0.3$ , а переход в CAF сопровождается сжатием решетки вдоль оси  $c$  и расширением вдоль осей  $a$  и  $b$ .

Температурные зависимости коэффициентов линейного расширения  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  значительно различаются. Значения  $T_C$  и  $T_N$  в соединении  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  очень близки друг к другу, но во всех направлениях вблизи  $T_C$  и  $T_N \sim 122\text{--}126$  К решетка сжимается, т.е. образец ведет себя как антиферромагнетик, в отличие от  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$ . Вероятно, это связано с тем, что по магнитным свойствам  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  близок к антиферромагнетикам, так как угол скоса его ( $\theta_c = 13^\circ$ ) меньше, чем  $\theta_c = 26^\circ$  для  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  [20,29]. Приведенные выше результаты магнитных исследований показывают возникновение ниже  $250\text{--}270$  К мелких суперпарамагнитных ( $\sim 8\text{--}9$  Å) и крупных (более  $70\text{--}80$  Å) магнитных кластеров, причем вклад крупных кластеров резко увеличивается при

$T \approx 200$  К. Результаты температурных исследований коэффициентов линейного расширения  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  ясно демонстрируют наличие аномалий  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  вблизи  $T \approx 250$  К  $\approx T_C$  в  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . Согласно предложенной выше модели такие ферромагнитные кластеры должны приводить к расширению решетки. Однако возникновение кластеров сопровождается сжатием решетки (рис. 1) вдоль осей  $a$  и  $b$  вблизи  $T \approx 250\text{--}300$  К и вдоль оси  $c$  при  $T \approx 200$  К и свидетельствует о сохранении антиферромагнитных корреляций и в парамагнитной области до  $T \approx 250$  К.

Нейтронные исследования  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  также показывают сохранение в парамагнитной области температур [20]  $\approx 7\text{--}8$  Å антиферромагнитных корреляций, близких к размеру кластеров, оцененных нами из магнитных измерений (верхняя вставка рис. 4). Результаты экспериментов по магнитному рассеянию нейтронов в слоистых манганитах  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  также показывают сохранение спиновых (ферромагнитных и антиферромагнитных) корреляций в парамагнитной области и были интерпретированы сосуществованием долгоживущих антиферромагнитных кластеров с ферромагнитной флуктуацией выше  $T_C$  [30]. Такое предположение ассоциируется с моделью биполяронов [31], предложенной для объяснения эффекта колоссального магнитосопротивления в легированных манганитах.

Мы предполагаем, что особенности линейного расширения решетки в парамагнитной области могут быть вызваны изменениями ориентации намагниченности кластеров относительно кристаллографических осей. При  $T \approx 250\text{--}300$  К коэффициент линейного расширения вдоль оси  $c$  не испытывает заметных аномалий, вдоль осей  $a$  и  $b$  возникает дополнительное сжатие. С понижением температуры при  $T \approx 200$  К решетка вдоль оси  $c$  резко сжимается, а вдоль оси  $a$  решетка разжимается, т.е.  $\alpha_a$  уменьшается. Такое поведение линейного расширения качественно можно объяснить тем, что направление магнитного момента кластера при  $T \approx 175\text{--}200$  К изменяется. В  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  при низких температурах ферромагнитная компонента кристалла и кластера направлены вдоль оси  $c$  [20]. Сжатие решетки  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  при  $T \lesssim 250$  К (антиферромагнитные корреляции) можно интерпретировать, что ферромагнитная компонента кластера направлена не вдоль оси  $c$ , а перпендикулярно ей. При  $T \approx 200\text{--}175$  К она поворачивается от оси  $b$  (или  $a$ ) к оси  $c$ . Аналогичный поворот направления намагниченности в самом кристалле обнаружен в монокристалле  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  между  $T_C = 138$  К и  $T_N = 112$  К [22].

Возникновение ниже  $T \approx 175\text{--}200$  К крупных кластеров может проявляться, по-видимому, как сохранение интенсивности ферромагнитного пика Брэгга до  $T \approx 175$  К в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов [20].

В интервале  $T = 330\text{--}200$  К магнитно-транспортные свойства  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  удовлетворительно объяснены в модели фазового расслоения на металлические кап-

ли малого радиуса в парамагнитной матрице в интервале 330–200 К [18]. Особенности магнитно-транспортных свойств  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  при  $T < 200$  К (рис. 4) могут быть объяснены влиянием кластеров. В настоящее время теория электропроводности неоднородных сред слабо развита. Фазово-расслоенная среда в некотором смысле является аналогом гранулярных композитов [32]. Проводимость в манганитах, как и в гранулярных композитах [32], обусловлена прыжками (туннелированием) носителей между металлическими частицами размером  $d$ , разделенных диэлектриком толщиной  $s$ , и при определенных условиях описывается характерным для композитов законом Эфроса–Шкловского (ES) [32]

$$\rho(T) \sim \exp[2(C/k_{\text{B}}T)^{1/2}], \quad (3)$$

где  $C \sim s/d$  — энергия активации прыжка. Оценки показывают, что в  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  расстояние между крупными частицами велико и электросопротивление обусловлено вкладом мелких нанокластеров [18], разделенных расстоянием  $s = a \cdot (x)^{-1/3} \sim 9 \text{ \AA}$  при  $x = 0.08$  и значении параметра решетки  $a = 4 \text{ \AA}$ . Вероятность туннелирования (или прыжка) между кластерами определяется выражением [32]

$$W \sim \exp(-E_C/kT) \cdot \exp(-2\chi s), \quad (4)$$

где  $\chi$  — параметр туннелирования и характеризует перекрытие волновых функций соседних узлов. Первая часть вероятности в (4), обусловленная кулоновской блокадой  $E_C \sim 1/d_{\text{cl}}$ , увеличится при увеличении размера кластеров. Возникновение крупных кластеров ниже 200 К, происходящее, по-видимому, за счет объединения мелких кластеров, уменьшает концентрацию их, увеличивает расстояние между ними  $s$  и увеличивает энергию активации прыжка  $C \sim s/d_{\text{cl}}$  (рис. 4). Кроме того, вследствие увеличения  $s$  второй сомножитель выражения (4), связанный длиной туннелирования, также сильно уменьшится. Вследствие влияния двух этих факторов ниже 200 К электросопротивление возрастает и происходит отклонение или изменение закона ES (рис. 4).

В манганитах магнитосопротивление обусловлено увеличением размера кластеров (локализованных состояний) в магнитном поле [4]. Изменение размера кластеров в магнитном поле зависит от направления магнитного поля к магнитному моменту  $m_{\text{cl}}$  кластера и объясняется на основе непрерывного спин-флоп-перехода (a progressive spinflop transition), обнаруженного в монокристаллах  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$  в экспериментах по упругому рассеянию нейтронов в магнитном поле [3]. Когда магнитное поле направлено перпендикулярно магнитному моменту кластеров  $H \parallel c$  ( $H \perp m_{\text{cl}}$ ), то магнитные моменты кластеров стремятся выстроиться вдоль магнитного поля, захватывая соседние ионы Mn, что приводит к увеличению размера кластеров [33]. Если  $H \parallel m_{\text{cl}}$ , то размеры кластеров в

магнитном поле не меняются. Такой характер изменения размера кластеров от направления магнитного поля к осям кристалла должно приводить к анизотропии магнитосопротивления, которая обнаружена в  $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_3$  [19].

В чем причина возникновения фаз ближнего и дальнего порядка в слаболегированных манганитах? Крупномасштабное фазовое разделение возникает вблизи температуры структурных переходов либо вследствие неоднородного распределения акцепторов. Из наших экспериментов мы не можем сделать вывод о природе крупных кластеров  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  вблизи  $\approx 175$  К. В настоящее время фазовая диаграмма La–Ca хорошо изучена, и, по-видимому, нет оснований связывать эти аномалии со структурным переходом. Можно заключить, что мелкие кластеры при приближении к  $T_C$ , как и на пленках  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  [34], превращаются в крупные, и они ниже температуры блокировки суперпарамагнетизма не являются суперпарамагнитными. Ориентация магнитного момента крупных кластеров не соответствует стационарному. С понижением температуры происходит изменение ориентации намагниченности кластера и переход из метастабильного состояния в стабильное состояние, вызывая упругие напряжения (рис. 1).

Мелкомасштабное фазовое разделение обусловлено собственными процессами термодинамического электронного фазового расслоения [3,6]. Манганиты внутренне неупорядочены из-за случайного распределения катионов различных размеров и валентности при замещении  $\text{La}^{+3}$  на  $\text{Mn}^{+2}$ . Замещение  $\text{La}^{+3}$  на двухвалентный щелочной металл приводит к возникновению дополнительных носителей заряда. Малую проводимость образцов при концентрации акцепторов меньше порога протекания  $x < x_{\text{per}} \sim 0.20$  объясняют тем, что носители заряда локализуются на одном из 8 ближайших к акцептору ионов Mn, образуя  $\text{Mn}^{+4}$ . Так как все ионы  $\text{Mn}^{+3}$  эквивалентны, то состояние электрона, очевидно, размазано между всеми ионами Mn. Взаимодействие носителей с магнитными моментами понижает энергию при параллельной ориентации их моментов, создавая вокруг носителя заряда „ферромагнитную“ область — магнитный полярон [4] (элементарную ячейку кластера с моментом  $10-12\mu_{\text{B}}$  и с размером  $R_{\text{Mn-Mn}} = \sqrt{3}a \sim 7 \text{ \AA}$ , где  $a \sim 4 \text{ \AA}$  — параметр решетки) и повышенные значения парамагнитной восприимчивости при высоких температурах [23,24]. С увеличением концентрации акцепторов и, по-видимому, вследствие статистического распределения акцепторов, из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений в решетке увеличивается возможность возникновения островков с двумя, тремя или более акцепторами. Вследствие этого ближний порядок в кластере и зачатки фазового расслоения появляются при температуре  $T_{\text{ps}} \approx 250-300$  К, приблизительно равной  $T_C$  проводящих манганитов с  $x \approx 0.2-0.3$  [16]. Поэтому эффективный момент в парамагнитной области становится выше, чем теоретическое значение  $\mu_{\text{eff}}$  для изолированных ионов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$  [4], и парамагнитная

восприимчивость испытывает скачок вблизи  $T \approx 250$  К. Оценки размера кластера соответствуют полученным результатам, а эффективный момент увеличивается при понижении температуры (вставки на рис. 2 и 4).

## 5. Заключение

Проведены исследования магнитных, магнитно-транспортных свойств и коэффициента линейного расширения аттестованного нейтронными исследованиями монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$  в области температур 80–400(650) К. Исследования парамагнитной восприимчивости свидетельствуют о магнитной неоднородности  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ . Парамагнитная матрица состоит из магнитной фазы (кластеров) с ближним порядком ( $\sim 8\text{--}9$  Å) и областей с дальнедействующим (более 80 Å) ферромагнитным порядком. Фаза ближнего порядка возникает при высоких ( $T > 400$  К) температурах, где слабо зависит от температуры и резко возрастает ниже  $T \approx 250$  К. Крупные неоднородности возникают при  $T \approx 250$  К и резко увеличиваются ниже  $T \approx 175$  К. Исследования низкочастотной магнитной проницаемости показывают, что крупные неоднородности не обусловлены химической неоднородностью образца. Природа фазового расслоения обусловлена возникновением магнитных поляронов при локализации носителей тока вблизи акцепторов. Размеры поляронов увеличиваются (при уменьшении температур, увеличении концентрации акцепторов) из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений решетки.

Выше 650 К коэффициент линейного расширения  $\alpha_i$  ( $i \equiv a, b, c$ ) не зависит от направления к орторомбическим осям,  $\alpha_a \sim \alpha_b \sim \alpha_c$ .  $V$ -образное анизотропное изменение  $\alpha_i$  в широкой области температур 600–400 К с пиком  $\alpha_i$  при  $T = 540 \pm 2$  К соответствует переходу первого рода от псевдокубической к орторомбической фазе.

Обнаружено влияние магнитных неоднородностей на линейное расширение. Коэффициенты линейного расширения  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  вдоль осей  $a$  и  $b$  примерно одинаковы и обнаруживают аномалии вблизи температур  $T \approx 250, 175$  К, а при  $T \approx T_N = 122$  К наблюдается  $\lambda$ -образное поведение  $\alpha_a, \alpha_b$ , типичное для фазового перехода 2-го рода. Решетка вдоль оси  $c$  при понижении температуры монотонно сжимается ( $\alpha_c > 0$ ), а при  $T \approx 175$  К резко сжимается. Аномалии вблизи  $T \approx 250$  К и  $\lambda$ -образного поведения в  $\alpha_c$  при  $T \approx T_N = 122$  К не обнаружены. Особенности поведения линейного расширения решетки и магнитно-транспортных свойств в парамагнитной области объясняются изменениями с температурой ориентации намагниченности кластеров относительно кристаллографических осей. Особенности поведения линейного расширения решетки, температурные зависимости линейного расширения, их анизотропный вид демонстрируют, что кластеры тесно связаны с решеткой и что

магнитные неоднородности в парамагнитной области коррелированы до  $T \approx 250\text{--}300$  К  $\gg T_C$ .

Авторы благодарны М. Hennion за предоставление монокристалла  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ , Л.Н. Ромашеву — за полезные обсуждения, А.В. Королеву — за проведение магнитных измерений.

## Список литературы

- [1] C. Zener. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [2] A.J. Millis, P.B. Littlewood, B.I. Shraiman. Phys. Rev. Lett. **74**, 5144 (1995).
- [3] Э.Л. Нагаев. УФН, **165**, 529 (1995); Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967).
- [4] C.M. Varma. Phys. Rev. B **54**, 7328 (1996).
- [5] Н.А. Бабушкина, Е.А. Чистотина, К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **45**, 480 (2003); C. Magen, P.A. Algarabel, L. Morellon, J.P. Araujo, C. Ritter, M.R. Ibarra, A.M. Pereira, J.B. Sousa. Phys. Rev. Lett. **96**, 167 201 (2006); N.N. Loshkareva, E.V. Mostovshchikova, N.I. Solin, Yu.P. Sukhorukov, S.N. Tugushev, S.V. Naumov. Europhys. Lett. **76**, 933 (2006); J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R.M. Eremina, V.A. Ivanshin, A.M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **95**, 257 202 (2005).
- [6] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [7] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, E. Dagotto. Phys. Rev. Lett. **87**, 277 202 (2001).
- [8] R.B. Griffiths. Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
- [9] M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia. Phys. Rev. Lett. **75**, 3541 (1995).
- [10] P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P.E. Schiffer, A.P. Ramirez. Phys. Rev. Lett. **75**, 4488 (1995).
- [11] F. Rivadulla, L.E. Hueso, D.R. Miguéns, P. Sande, A. Fondado, J. Rivas, M.A. López-Quintela. J. Appl. Phys. **91**, 7412 (2002).
- [12] J.J. Neumeier, K. Andres, K.J. McClellan. Phys. Rev. B **59**, 1701 (1999).
- [13] T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **81**, 5920 (1998).
- [14] B. García-Landa, C. Marquina, M.R. Ibarra, G. Balakrishnan, M.R. Lees, D. McK. Paul. Phys. Rev. Lett. **84**, 995 (2000).
- [15] G.-M. Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Müller. Nature, **381**, 676 (1996).
- [16] Н.И. Солин. ЖЭТФ **128**, 623 (2005).
- [17] Н.И. Солин. Письма в ЖЭТФ **91**, 6275 (2010).
- [18] Н.И. Солин. ЖЭТФ **141**, 109 (2012).
- [19] Н.И. Солин, В.А. Казанцев, Л.Д. Фальковская, С.В. Наумов. ФТТ **47**, 1826 (2005).
- [20] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodríguez-Carvajal, H. Moudén, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **54**, 15 149 (1996).
- [21] F. Moussa, M. Hennion, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **60**, 12 299 (1999).
- [22] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. Phys. Rev. B **64**, 104 421 (2001).
- [23] A. Souza, J.J. Neumeier, Yi-Kuo Yu. Phys. Rev. B **78**, 014 436 (2008).
- [24] Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина, М.В. Иванченко, А.А. Саранин, Н.М. Чеботаев. ФТТ **50**, 1831 (2008).



- [25] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). Гл. 23.
- [26] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). Гл. 9, 10.
- [27] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. **81**, 1957 (1998).
- [28] Н.И. Солин, В.В. Машкауцан, А.В. Королев, Н.Н. Лошкарева, Л. Пинсард. Письма в ЖЭТФ **77**, 275 (2003).
- [29] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. ФТТ **43**, 12, 2192 (2003).
- [30] T.G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **78**, 3197 (1997).
- [31] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. Phys. Rev. Lett. **82**, 141 (1999).
- [32] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie. Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973); J.S. Helman, B. Abeles. Phys. Rev. Lett. **37**, 1429 (1976).
- [33] P. Kober-Lehouelleur, F. Moussa, M. Hennion, A. Ivanov, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **70**, 144409(2004).
- [34] M. Fath, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh. Science **285**, 1540 (1999).