

# Влияние избытка кислорода на свойства слаболегированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

© Н.И. Солин, С.В. Наумов, Н.М. Чеботаев, А.В. Королев

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: solin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2009 г.)

Исследовано влияние избытка кислорода  $\delta$  на магнитные и электрические свойства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x = 0.1-0.15$ ) в широкой области температур и магнитных полей. С увеличением  $\delta$  температура магнитного упорядочения  $T_C$  уменьшается на 70–90 К, магнитосопротивление увеличивается (электросопротивление уменьшается до  $10^4$  раз в поле 9 Т), значение эффективного момента  $\mu_{\text{eff}}$  парамагнитной восприимчивости существенно превышает теоретическое при температурах в 2–4 раза выше  $T_C$  образцов и испытывает скачок, как и энергия активации электросопротивления, при  $T \approx 270$  К.

Результаты объясняются возникновением катионных вакансий, локализацией вблизи них электронов с образованием магнитных кластеров, туннелированием (или прыжками) носителей тока между ними, изменениями размеров кластеров от температуры и напряженности магнитного поля, возникновением фрустрации из-за конкуренции разных типов обменного взаимодействия, зависимостью параметров кластеров от условий отжига. Отжиг образцов с избытком кислорода при высоких температурах в вакууме ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ) возвращает образцы в состояние, близкое к исходному, — с характерными для слаболегированных манганитов магнитными и магнитотранспортными свойствами, вследствие удаления катионных вакансий.

Работа выполнена в рамках программы научного сотрудничества УрО РАН и ДВО РАН и поддержана программой ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“.

## 1. Введение

Фазовое расслоение — сосуществование ферромагнитных металлических кластеров в непроводящей матрице — является одним из основных фундаментальных аспектов понимания природы колоссального магнитосопротивления (MR) в манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где А — двухвалентный щелочной металл [1–3]. В манганитах с номинальным легированием ( $x \approx 1/3$ ) полупроводниковый характер электросопротивления в парамагнитной области температур обусловлен локализацией электронов на ионах  $\text{Mn}^{+3}$  и с образованием ферромагнитных кластеров с размерами около 10 Å [4,5]. В ферромагнитном состоянии манганиты микроскопически неоднородны, состоят из проводящих и непроводящих островков. Размеры островков и проводимость их управляются магнитным полем. Переход полупроводник–металл и колоссальное магнитосопротивление обусловлены перколяцией металлических ферромагнитных островков, внедренных в диэлектрическую матрицу, при изменении температуры или напряженности магнитного поля [6].

Неоднородность и неупорядоченность являются источниками фазового расслоения. В многокомпонентных манганитах с  $x = 1/3$  фазовое расслоение — переход от металлического к кластерному спин-стекольному состоянию — происходит при несоответствии размеров А-катионов [7]. Температура Кюри ( $T_C$ ) уменьшается при уменьшении среднего ионного радиуса А-катиона (фактора толерантности) [8,9] и увеличении дисперсии ионного радиуса  $\sigma^2$  [7]. Фазовое расслоение может быть индуцировано и дефицитом кислорода у

в  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-y}$ , А = Ca, Sr, Ba [10–13]. С ростом анионных вакансий  $T_C$  уменьшается, образцы переходят в кластерное спин-стекольное состояние. Изменения магнитного состояния сопровождаются значительными изменениями электрических и магнитно-транспортных свойств [10–13]. Фазовое разделение обнаружено в анионно-дефицитных  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-y}$ , не содержащих  $\text{Mn}^{+4}$ , обсуждается их магнитная фазовая диаграмма [12].

Фазовое расслоение может быть индуцировано неоднородным распределением кислорода. В областях, обогащенных кислородом, имеющих повышенную концентрацию дырок, может образоваться локальный ферромагнитный порядок (кластер) [14]. Неупорядоченное распределение кислородного избытка  $\delta$  в  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$  приводит к фазовому разделению электронейтрального типа [15]. В манганитах лантана с  $x = 1/3$  избыток кислорода при атмосферном давлении практически отсутствует,  $\delta \approx 0$  [16]. Максимум, что в этих материалах возможно добиться отжигами, — это уменьшить общее количество структурных дефектов. Вследствие этого отжиг в кислороде при  $T \approx 1200^\circ\text{C}$ , по-видимому, уменьшает дефицит кислорода либо уменьшает толщину межгранульного слоя, облегчая процессы межгранульного туннелирования, увеличивая низкополевое магнитосопротивление [17].

Роль избытка кислорода может быть особенно велика для слаболегированных манганитов, так как в них можно получить высокие значения  $\delta$  [16]. Изменением  $\delta$  можно управлять в широких пределах отношением  $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$  и сравнивать разные способы управления физическими

свойствами манганитов. Магнитные резонансные исследования показывают [18], что избыток кислорода драматически изменяет основное состояние  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x \leq 0.20$ ), а дополнительные носители от катионных вакансий способствуют фазовому разделению. Однако влияние избытка кислорода на свойства слаболегированных манганитов изучено мало и исследовано в основном на  $\text{LaMnO}_3$  [19,20]. Приготовленные на воздухе образцы с избытком кислорода (или  $\text{Mn}^{4+}$ ) имеют повышенную температуру Кюри [21,22], которая уменьшается при отжиге в вакууме [21] или в атмосфере инертного газа [23]. Фазовые диаграммы для стехиометрического и нестехиометрического состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.2$ ) значительно различаются [23]. В монокристаллах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  отжиг в кислороде наиболее сильно действует при малых  $x = 0.1-0.15$  [24], увеличивая электропроводность и сдвигая температуру перехода металл–изолятор в сторону высоких температур.

В настоящей работе исследовано влияние избытка кислорода на магнитные и магнито-транспортные свойства слаболегированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ . Значение  $\delta$  оценено по изменению веса образцов и управлялось температурой и длительностью отжига. Приведены результаты исследований избытка кислорода на  $T_C$ , на электро- и магнитосопротивление  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  с  $x = 0.10$  и  $0.15$ . Результаты обсуждаются в модели фазового расслоения.

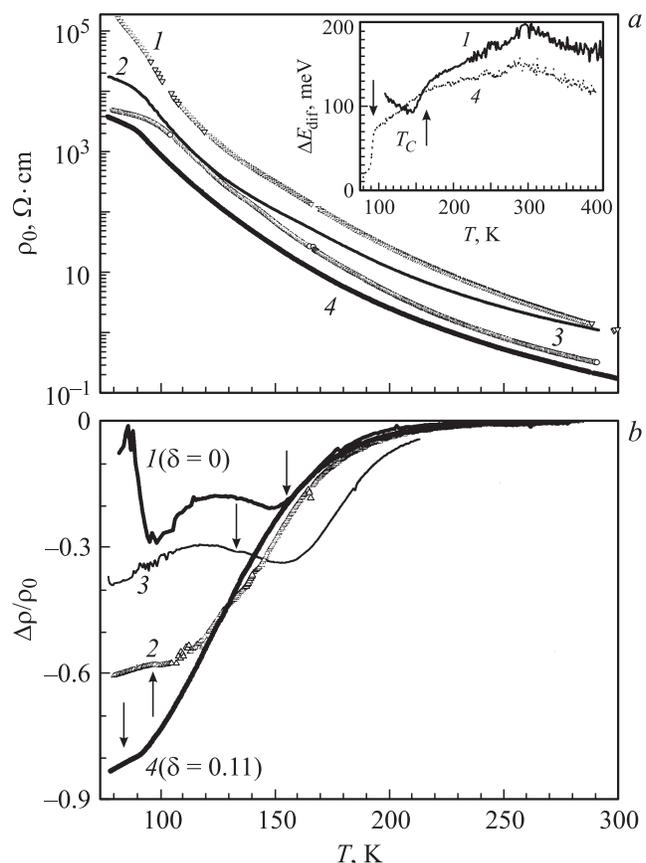
## 2. Образцы

Поликристаллические образцы  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  были синтезированы обычным для манганитов методом твердофазной реакции из порошков  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  трехкратным перетирированием и длительным отжигом при  $1200-1300^\circ\text{C}$  на воздухе. Особенности приготовления образцов описаны в [25]. Обычно окисление манганитов проводят при высоких температурах ( $800-1400^\circ\text{C}$ ) и высоких давлениях ( $1.2 \cdot 10^6-2 \cdot 10^7$  Па) кислорода [16,19]. В настоящей работе избыток кислорода  $\delta$  достигался длительным отжигом при низких температурах. Значение  $\delta$  оценено согласно работе [16]. Приготовленные обычным методом образцы с  $x = 0.10$  и  $0.15$  весом около  $0.7-0.8$  г отжигались в течение 12 h на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$  и затем быстро закалялись до комнатной температуры. Вес образцов при этом уменьшался. При такой обработке избыток кислорода  $\delta = 0$  в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x \leq 0.3$ ), и образцы имеют состав, близкий к стехиометрическому [16]. По увеличению веса оценены значения  $\delta \approx 0.11$  и  $\approx 0.08$  (с точностью 15–20%) после длительного (около 100 h) отжига при давлении  $10^5$  Па кислорода и  $650^\circ\text{C}$  для образцов с  $x = 0.10$  и  $0.15$  соответственно. При более длительном отжиге значение  $\delta$  образцов практически не менялось. Из этих образцов были приготовлены пластины размером  $\approx 4 \times 1 \times 0.5$  мм для дальнейших термообработок и соответствующих магнитных и электрических

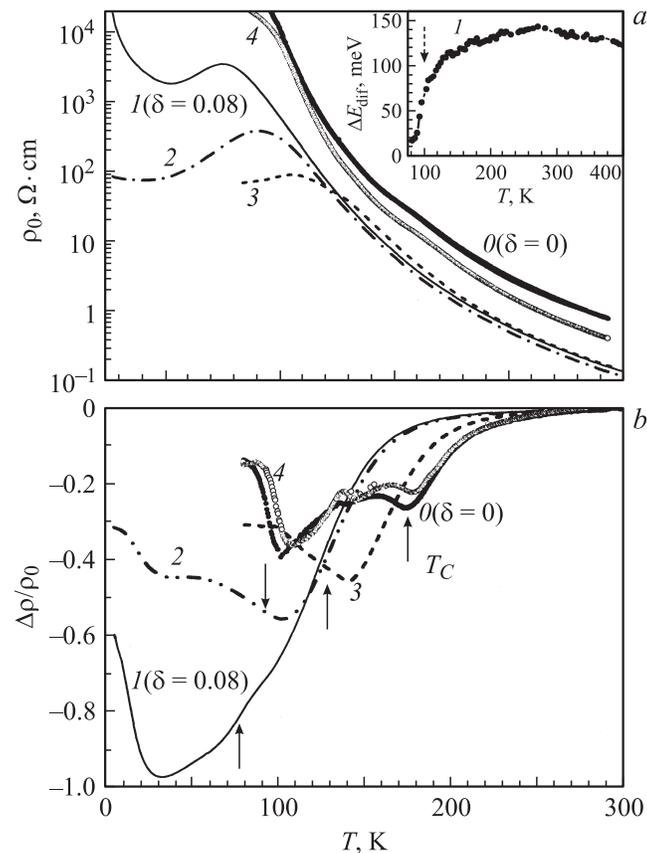
исследований. При комнатной температуре исследованные образцы имеют орторомбическую структуру, все они являются однофазными, кроме образца с  $x = 0.10$ , содержащего следы ромбоэдрических искажений [25]. Магнитные и электрические измерения проведены на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design) и PPMS. Измерения электросопротивления проведены стандартным четырехконтактным способом.

## 3. Результаты

На рис. 1 приведены результаты влияния длительности отжига в атмосфере кислорода на электрические и магнито-транспортные свойства  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Образец  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (кривая 1) был отожжен при  $650^\circ\text{C}$  и  $P = 10^5$  Па  $\text{O}_2$  в течение 25, 50 и 100 h. Полученные образцы представлены кривыми 2–4 соответственно (кривая 4 отвечает составу  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ ). С увеличением длительности отжига электросопротивление образцов уменьшается. Температурные зависи-



**Рис. 1.** Влияние длительности отжига в атмосфере кислорода  $10^5$  Па при  $650^\circ\text{C}$  на электросопротивление (a) и магнитосопротивление (b)  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ .  $H = 1.6$  Т. 1–4 — длительности отжига 0, 25, 50 и 100 h соответственно. На вставке — дифференциальные энергии активации  $\Delta E_{\text{dif}}(T)$  для образцов, представленных кривыми 1 и 4 на основной части рисунка. Стрелками отмечены значения  $T_C$  образцов.



**Рис. 2.** Влияние температуры отжига на электропроводность (а) и магнетосопротивление в поле  $H = 1 \text{ Т}$  (б) образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ . 1 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  до отжига, 2–4 — образцы, отожженные при 700 и 800°C (в кислороде) и при 1100°C (в вакууме), 0 — исходный  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ . На вставке — дифференциальная энергия активации  $\Delta E_{\text{dif}}(T)$  для образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ , представленного кривой 1 на основной части рисунка.

мости электропроводности могут быть описаны активационным выражением  $\rho_0(T) \sim \exp(\Delta E_p/kT)$  с зависящим от температуры значением энергии активации  $\Delta E_p$  [25]. Значение  $\Delta E_p$  уменьшается с увеличением длительности отжига и при приближении к  $T_C$ . Характерные и наиболее резкие изменения  $\Delta E_p$  обнаружены вблизи  $T_C$  и в области температур  $T^* = 270\text{--}300 \text{ К}$ , близких к  $T_C$  проводящих манганитов. Для примера на вставках к рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости дифференциальной энергии активации  $\Delta E_p^{\text{dif}}$  образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ , полученные дифференцированием экспериментальных значений  $d\rho(T)/dT$ . Такое поведение  $\rho_0(T)$  и  $\Delta E_p$  обнаружено и в монокристаллах  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{MnO}_3$  и объясняется возникновением магнитных нанокластеров вблизи температуры  $T^* \approx 300 \text{ К}$  и увеличением их размеров с понижением температуры [26].

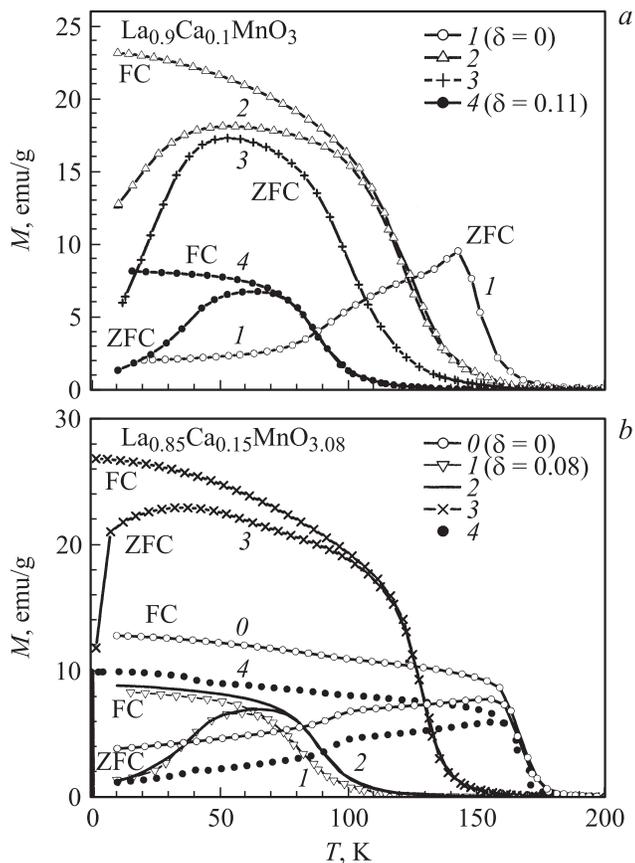
С увеличением длительности отжига (и соответственно  $\delta$ ) MR существенно повышается (рис. 1, б).

При 77 К  $\text{MR}_0 \equiv [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$  образца  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  почти в 3 раза превышает значение  $\text{MR}_0$  образца  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Обычно в манганитах лантана такие значения магнетосопротивления достигаются в значительно более высоких полях. Другая особенность — магнетосопротивление велико в парамагнитной области: оно становится весьма заметным практически от комнатных температур. Значения  $\text{MR}_0$  всех образцов в парамагнитной области возрастают с понижением температуры. Резкий рост  $\text{MR}_0(T)$  прекращается при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Длительный отжиг  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$  при 650°C приводит к высоким значениям MR и для образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  (рис. 2, б).

На рис. 2 приведены результаты исследований влияния температуры отжига на электро- и магнетосопротивление образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  (кривые 1). Образцы (кривые 2–4) были отожжены в течение 50 h при  $10^5 \text{ Па O}_2$  при 700 и 800°C, в вакууме ( $10^{-2} \text{ Па}$ ) при 1100°C в течение 5 h. Повышение температуры отжига в кислороде уменьшает электропроводность и магнетосопротивление в ферромагнитной области. Отжиг в вакууме при 1100°C возвращает образец  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  по электрическим и магнито-транспортным свойствам в состояние, близкое к исходному, не отожженному в кислороде образцу  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ .

Характерной особенностью магнетосопротивления  $\text{MR}_0(T) = \Delta\rho/\rho_0$  образцов с  $\delta = 0$  является наличие двух максимумов  $\text{MR}_0$ : один максимум около температуры Кюри  $T_C$  и второй — ниже  $T_C$  при  $T \equiv 90\text{--}100 \text{ К}$  (рис. 1 и 2). Исчезновение MR ниже 100 К может быть связано с низкотемпературным структурным переходом [27] или переходом от ферромагнитного состояния в скошенное антиферромагнитное состояние, которое наступает при  $T = T_{CA}$  примерно на 25–80 К ниже  $T_C$  ( $T_C = 138$ ,  $T_{CA} = 112 \text{ К}$  для монокристалла с  $x = 0.10$  [27],  $T_C = 165 \text{ К}$ ,  $T_{CA} = 82 \text{ К}$  для поликристалла с  $x = 0.13$  [28]). В антиферромагнитном состоянии носители локализуются в магнитных кластерах [27], и MR уменьшается. Два пика  $\text{MR}_0(T)$  наблюдаются и на отожженных в кислороде образцах (рис. 2, б). Низкотемпературный пик появляется при температуре изменения характера  $\rho(T)$  от полупроводникового к металлическому (рис. 2, а и б).

На рис. 3 приведены результаты исследований магнитных свойств манганитов в зависимости от длительности и температуры отжига. Видно, что намагниченность зависит от способа охлаждения: ZFC или FC. На рис. 3, а приведены температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 100 Oe исходного образца  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и отожженных соответственно в течение 25, 50 и 100 h при 650°C и давлении кислорода  $10^5 \text{ Па}$  (кривые 1–4). С увеличением длительности отжига магнитные свойства сильно меняются, особенно температура магнитного упорядочения. Значение  $T_C$  уменьшается с увеличением длительности отжига от 151 К для исходного ( $\delta \approx 0$ ) образца  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$



**Рис. 3.** *a)* Влияние длительности отжига в атмосфере кислорода  $10^5$  Па при  $650^\circ\text{C}$  на температурную зависимость намагниченности  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . 1–4 — длительности отжига 0, 25, 50 и 100 h соответственно.  $H = 100$  Ое. *b)* Влияние температуры отжига образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  на температурную зависимость намагниченности.  $H = 100$  Ое. 0 — исходный  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ , образец стехиометрического состава (приведен для сравнения), 1 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  до отжига, 2 и 3 — отжиг в кислороде в течение 50 h при 700 и  $800^\circ\text{C}$  соответственно, 4 — отжиг в вакууме в течение 5 h при  $1100^\circ\text{C}$ .

до 123, 98 и 87 К (для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ ) соответственно после 25, 50 и 100 h отжига. Обычно увеличение концентрации  $\text{Mn}^{4+}$  приводит к повышению температуры магнитного упорядочения [21,22]. Значение  $T_C$  определялось при температуре максимального изменения намагниченности  $dM/dT$  в поле  $H = 100$  Ое.

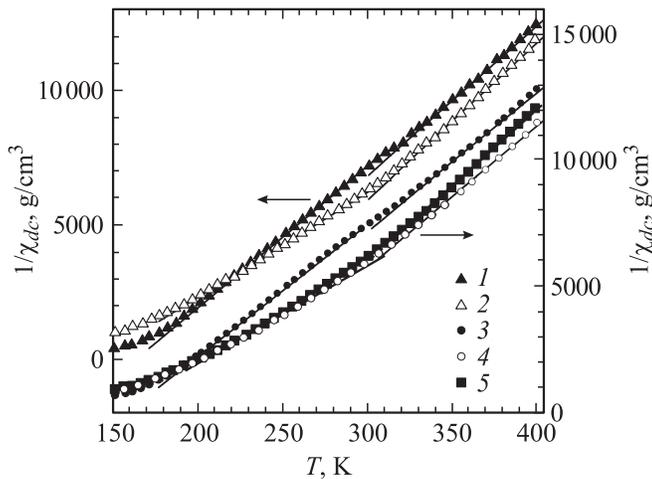
На рис. 3, *b* приведены температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ , отожженных при 700,  $800^\circ\text{C}$  в течение 50 h в кислороде и 5 h при  $1100^\circ\text{C}$  в вакууме. Видно, что, во-первых, при увеличении  $\delta$  отжигом при  $650^\circ\text{C}$  значение  $T_C$   $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$  уменьшается от 166 до 78 К для  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  (кривые 0 и 1). Во-вторых, с повышением температуры отжига значение  $T_C$  образцов повышается. Отжиг при 700 и  $800^\circ\text{C}$  повышает  $T_C$   $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  от 78 до 88 и 130 К соответственно (кривые 2 и 3). Кратковременный отжиг в вакууме

увеличивает  $T_C$  образца до 164 К, практически до  $T_C$  исходного неотожженного образца (кривая 4). Возвратный характер магнитных и магнитно-транспортных свойств показывает, что катионы не улетучиваются при данных условиях термообработки.

Таким образом, отжиг слабелегированных манганитов в кислороде при  $650^\circ\text{C}$  увеличивает содержание кислорода  $\delta$ , уменьшает  $T_C$ , увеличивая при этом MR, а отжиг при повышенных температурах в кислороде или в вакууме приводит образец в состояние, близкое к исходному — с малыми значениями MR и с повышенными  $T_C$ . Результаты согласуются с термогравиметрическими данными [16] и соответствуют изменению содержания кислорода.

С точки зрения кристаллохимии манганитов отжиг в кислороде должен приводить к возникновению катионных вакансий, а не внедрению кислорода в междоузлия, так как междоузельные позиции в структуре перовскита не подходят для размещения дополнительных ионов кислорода [29,30]. При исследовании  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  методами нейтронных дифракций и химического анализа был сделан вывод [29], что содержание кислорода  $\delta$  близко к 3 и оно не меняется, а избыток кислорода  $\delta$  есть результат возникновения одинакового количества вакансий Mn и La. Предполагается, что этот вывод применим и для слабелегированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) при малых  $\delta$  [29]. Это предположение, по-видимому, подтверждается исследованиями и других авторов [31]. Более корректным будет запись состава образца в виде  $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_{3/3+\delta}\text{Mn}_{3/3+\delta}\text{O}_3$  [29]. Одно из возможных объяснений возникновения катионных вакансий [24]: в атмосфере кислорода металлические ионы выталкиваются изнутри и, реагируя с кислородом, образуют на поверхности гранул новую решетку. Число катионных вакансий определяется вновь созданной решеткой вокруг гранул поликристалла, причем катионные вакансии не упорядочены, а распределены случайно [29].

Характер температурной зависимости парамагнитной восприимчивости (рис. 4) качественно одинаков для всех образцов. Парамагнитная восприимчивость образцов выше 300 К описывается законом Кюри–Вейсса  $\chi_{dc} = N\mu_{\text{eff}}^2/3k(T - \theta)$  с эффективным моментом  $\mu_{\text{eff}}$ , превышающим примерно на 0.7–0.9  $\mu_B$  теоретическое значение  $\mu_{\text{eff}} = 4.82\mu_B$ . Увеличение  $\delta$  несущественно меняет значение  $\mu_{\text{eff}}$  выше 300 К. Ниже 300 К  $\chi_{dc}$  описывается значением  $\mu_{\text{eff}}$ , значительно превышающим (до 1.7–2  $\mu_B$ ) теоретическое для образцов с  $\delta > 0$ . Во всех исследованных образцах в области  $T^* \approx 300$  К обнаружены изменения наклона  $1/\chi_{dc}(T)$ . Приблизительно при этих же температурах происходят и изменения электрических свойств (вставки на рис. 1 и 2). Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости монокристалла  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  [25] имеет такой же вид, как и для поликристалла, и описывается эффективным моментом  $\mu_{\text{eff}} = 4.8\mu_B$ , близким к теоретическому только при температурах выше температуры структурного перехода  $T_{O'O^*} \approx 450$  К [27].



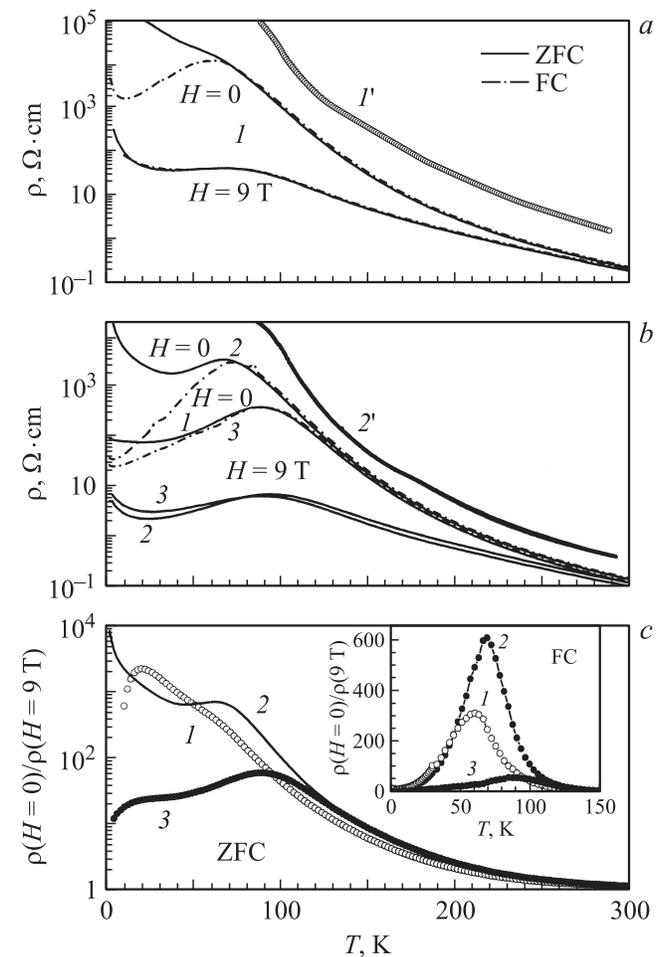
**Рис. 4.** Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости различных образцов. 1 —  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , 2 —  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ , 3 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ , 4 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ , 5 — образец  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  после отжига в течение 50 h при  $700^\circ\text{C}$  и  $10^5$  Pa  $\text{O}_2$ .

Исследования парамагнитной восприимчивости  $\chi_{dc}$  (рис. 4) свидетельствуют о магнитной неоднородности образцов, об изменении неоднородности в зависимости от режимов отжига и о том, что ближний магнитный порядок (магнитно-поляронное состояние) сохраняется до температур, значительно превышающих  $T_C$  образцов. Магнитные свойства ниже  $T_C$  (рис. 3) зависят от охлаждения в магнитном поле (FC) или без магнитного поля (ZFC), что характерно для неоднородных (кластерных) ферромагнетиков.

На рис. 5 приведены результаты температурных исследований магнитно-транспортных свойств в магнитном поле  $H = 0$  и  $9\text{ T}$  до гелиевых температур образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  и отожженного при  $700^\circ\text{C}$  образца  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ . Электросопротивление образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$  растет с понижением температуры и становится неизмеримым ниже  $80\text{--}90\text{ K}$ . Особенности образцов  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ ,  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  являются высокие значения MR и зависимость их электрических и магнитно-транспортных свойств от охлаждения без магнитного поля (ZFC) или в магнитном поле  $9\text{ T}$  (FC). В режиме ZFC температурная зависимость электросопротивления  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  имеет в основном полупроводниковый характер, и электросопротивление уменьшается с повышением температуры. Вблизи  $T_C$  на зависимости  $\rho(T)$  наблюдается излом (еле заметный для  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и существенный для  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ ), свидетельствующий о состоянии образца, близкого к переходу типа изолятор—металл. После охлаждения в магнитном поле  $9\text{ T}$  (FC) образцы приобретают ниже  $T_C$  металлический характер проводимости  $\rho(T)$  при  $H = 0$ . В режимах ZFC и FC различие в электросопротивлении достига-

ет до  $10^3$  раз в поле  $H = 0$  и почти отсутствует в поле  $H = 9\text{ T}$  (рис. 5, a и b). В режиме ZFC значения  $\text{MR}_H = \rho(H = 0)/\rho(H)$  образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  при  $H = 9\text{ T}$  достигают при гелиевых температурах величин порядка  $10^4$  (рис. 5, c) с аномалиями вблизи  $T_C$ . В режиме FC при низких температурах высокие значения магнитосопротивления образцов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  существенно уменьшаются, а зависимость  $\text{MR}_H(T)$  имеет характерный для манганитов вид (вставка на рис. 5, c) с максимумом вблизи  $T_C$ .

Нагрев в течение 50 h образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  при  $700^\circ\text{C}$  и  $10^5$  Pa  $\text{O}_2$  (кривые 3 на рис. 5, b, c и вставка к рис. 5) существенно изменяет его электрические свойства: ниже  $T_C$  зависимость  $\rho(T)$  приобретает металлический характер, MR уменьшается в  $10^2\text{--}10^3$  раз по сравнению с образцом  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ . После 50 h



**Рис. 5.** Температурные зависимости электросопротивления (a, b) и магнитосопротивления  $\text{MR}_H = \rho(H = 0)/\rho(H = 9\text{ T})$  (c) для различных образцов в режимах ZFC и FC. 1 —  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$ , 1' —  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , 2 —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$ , 2' —  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ , 3 — образец  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  после отжига в течение 50 h при  $700^\circ\text{C}$  и  $10^5$  Pa  $\text{O}_2$ .

нагрева при  $650^\circ\text{C}$  этот образец снова восстанавливает свои высокие значения MR.

#### 4. Обсуждение

Малая проводимость и невысокие значения магнитосопротивления [26,31,32] манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A — двухвалентный металл) при концентрации акцепторов меньше порога протекания  $x < x_c \approx 0.2$  объясняются локализацией носителей тока на ионе Mn путем образования металлических магнитных кластеров с размерами  $10\text{--}35 \text{ \AA}$  в диэлектрической матрице [19,27,31]. Эти магнитные кластеры находятся в модулированной скошенной антиферромагнитной структуре во взаимодействии с антиферромагнитной матрицей на расстоянии десятков ангстрем друг от друга [27,33]. Вследствие этого существенного увеличения размера кластеров и соответственно высоких значений магнитосопротивления можно ожидать в полях порядка температуры Нееля  $T_N \approx 100 \text{ K} \approx 100 \text{ T}$  [34].

Избыток кислорода создает катионные вакансии La (Ca), Mn [29] и дополнительные носители заряда. Удаление иона марганца, как и удаление кислорода [11], разрушает звено в цепочке перескока электрона  $\text{O-Mn-O-V-O}$  (V — вакансия). Вследствие этого электрон может локализоваться на одном из восьми или семи ближайших ионов  $\text{Mn}^{+3}$ , образуя  $\text{Mn}^{+4}$ . Так как все ионы  $\text{Mn}^{+3}$  эквивалентны, 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 [35] (элементарную ячейку кластера) с моментом  $10\text{--}12 \mu_B$  и с размером  $R_{\text{Mn-Mn}} = 1a \approx 4 \text{ \AA}$  ( $a$  — параметр решетки). С увеличением числа катионных вакансий (или  $\delta$ ), 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  $T_{ps} \approx 250\text{--}300 \text{ K}$ , приблизительно равной  $T_C$  проводящих манганитов с  $x \approx 0.2\text{--}0.3$  [26]. Вследствие этого эффективный момент в парамагнитной области становится выше, чем теоретическое значение  $\mu_{\text{eff}}$  для изолированных ионов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$  [35], и парамагнитная восприимчивость испытывает скачок вблизи  $T \approx 300 \text{ K}$  (рис. 3).

В обычных ферромагнитных полупроводниках такие образования распадаются в непосредственной близости от  $T_C$  [36]. Модель фазового расслоения [1] допускает образование автолокализованных состояний электронов проводимости типа ферромагнитных капель (магнитных флуктуаций малого радиуса или „температурных“

ферронов [36]) выше  $T_C$ . Впервые в манганитах существование  $10\text{--}15 \text{ \AA}$  кластеров при  $T \approx 1.8 T_C \approx 300 \text{ K}$ , увеличение их размеров от напряженности магнитного поля показано в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов, парамагнитной восприимчивости, коэффициента линейного расширения [5,37]. Эксперименты на манганитах [25,26,38–41] подтверждают возникновение таких флуктуаций при температуре  $T^*$  существенно выше  $T_C$ . В разбавленном ферромагнетике,  $T_C$  которого зависит от разбавления, имеется вероятность образования ферромагнитных кластеров при температуре  $T^*$ , равной  $T_C$  неразбавленного ферромагнетика [42]. Некоторые особенности физических свойств манганитов выше  $T_C$  объяснялись существованием фазы Гриффитса [38]. Вопрос о величине и природе  $T^*$  в настоящее время остается открытым [3,38,43].

Удаление ионов Mn и La, разрушение в цепочке перескока электрона  $\text{O-Mn-O-V-O}$  может влиять и на величину  $T_C$ . Во-первых, в антиферромагнитной матрице может измениться соотношение  $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$  (например, большинство носителей локализуется в кластерах), и  $T_C$  уменьшается из-за конкуренции разных механизмов обменного взаимодействия. Во-вторых, происходит значительная деформация кислородных октаэдров и обусловленные ею изменения Mn—O-длин связей и O—Mn—O-углов связи, а также уменьшение  $T_C$ , что, по-видимому, наблюдается как при избытке, так и при дефиците кислорода [10–13].

Магнитные свойства образцов (рис. 3) зависят от режима охлаждения ZFC и FC, что характерно для состояния спинового стекла. В беспорядочной и неоднородной среде, какой, по-видимому, являются отоженные в кислороде поликристаллы,  $T_C$  и спин-стекольное состояние определяются не только средним радиусом их ионов [8,9], но также и их дисперсией [7]. Изменениями этих параметров и конкуренцией разных механизмов обменных взаимодействий может быть объяснено уменьшение  $T_C$  образцов с избытком кислорода.

Обычно предполагается, что возникновение катионных вакансий должно приводить к увеличению  $\text{Mn}^{+3}$  на величину  $2\delta$  и соответственно к увеличению проводимости и температуры Кюри. В образцах  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_{3.11}$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_{3.08}$  отношение  $\text{Mn}^{+4}/(\text{Mn}^{+3} + \text{Mn}^{+4})$  имеет величину порядка  $28 \pm 5\%$ . В модели двойного обмена при такой концентрации  $\text{Mn}^{+4}$  должен наблюдаться переход металл—неметалл. Однако увеличение  $\text{Mn}^{+4}$  за счет вакансий марганца и лантана неадекватно изменению катионного состава, возникающего при введении двухвалентных ионов. Удаление иона марганца разрушает звено в цепочке перескока электрона  $\text{O-Mn-O-Mn-O}$ , что должно приводить к уменьшению проводимости. С другой стороны, возникновение кластеров вблизи катионных вакансий уменьшает расстояние между кластерами и облегчает туннелирование (или прыжки) между ними из-за уменьшения туннельного барьера.

Проводимость в фазово-разделенной среде определяется туннелированием (или прыжками) между кластерами с энергией, необходимой для образования электронно-дырочной пары, примерно равной кулоновской  $E_C \sim 1/d$ , где  $d$  — размер кластеров [36]. С увеличением напряженности магнитного поля или при переходе в ферромагнитную область из-за выигрыша в обменной энергии и упругих напряжений размер кластеров и соответственно проводимость увеличиваются. При отсутствии магнитного поля туннелирование электронов между магнитными кластерами малых размеров приводит к полупроводниковому характеру проводимости. Наложение внешнего магнитного поля или охлаждение в магнитном поле увеличивает размеры кластеров, уменьшает энергию кулоновской блокады и приводит к металлическому характеру  $\rho(T)$  и высоким значениям MR в ферромагнитной области (рис. 5). Методами нейтронной дифракции, малоуглового рассеяния нейтронов и магнитного резонанса показано, что в поликристаллах  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$  размеры металлических нанокластеров увеличиваются с понижением температуры и с ростом напряженности магнитного поля [44].

При коротких временах отжига из-за малой скорости диффузии катионных вакансий и их неоднородного распределения гранулы поликристалла (в зависимости от  $\delta$ , температуры, режимов отжига и других условий) могут быть неоднородными и иметь, например, разные  $T_C$ , проводимость по сечению гранул. Таким образом можно объяснить металлический характер зависимости  $\rho(T)$  после отжига  $La_{0.85}Ca_{0.15}O_{3.08}$  при 700 и 800°C (кривые 2 и 3 на рис. 2, кривые 3 на рис. 5). Похожее влияние температуры синтеза на переход металл–полупроводник и исчезновение MR обнаружено в фазово-разделенных поликристаллах  $La_{0.250}Pr_{0.375}Ca_{0.375}MnO_3$  [45].

В заключение отметим, что обогащенный при 1300°C кислородом образец  $O_{10}$  [31], близкий по составу к исследованному нами  $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_{3.08}$ , имеет совершенно другие свойства: высокое значение  $T_C \approx 200$  K и невысокие значения MR. Результаты связаны, по-видимому, с различием технологии достижения избытка кислорода. Вследствие сильной взаимосвязи электронной, магнитной и решеточной подсистем в манганитах приводящей к фазовому расслоению, свойства их очень сильно зависят от способа приготовления. Можно предположить, что природа необычных свойств исследованных образцов заключается в низкой температуре отжига в атмосфере кислорода.

## 5. Заключение

Исследовано влияние отжига в атмосфере кислорода на магнитные и магнитно-транспортные свойства слаболегированных манганитов  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ . Синтезированы близкие к стехиометрии поликристаллические образцы обычным для манганитов методом твердофазной реакции, в которых обнаружены характерные

для такого состава магнитные и магнитно-транспортные свойства. Отжигом при 650°C и давлении  $10^5$  Pa кислорода избыток кислорода повышен до  $\delta \approx 0.1$  в зависимости от  $x$ . Обнаружено, что достижение смешанно-валентного состояния ( $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+4}$ ) за счет избытка кислорода отличается от замещения  $La^{+3}$  ионами двухвалентных металлов: с ростом катионных вакансий  $T_C$  уменьшается на 70–90 K, образцы переходят в кластерное состояние. Обнаружено высокое магнитосопротивление при  $Mn^{+4}/(Mn^{+4} + Mn^{+3}) \approx 1/3$ : электросопротивление уменьшается на четыре порядка в магнитном поле 9 T. В образцах с избытком кислорода наблюдается сильная зависимость магнитных и магнитно-транспортных свойств от режима охлаждения: температурная зависимость электросопротивления при  $H = 0$  имеет полупроводниковый характер в режиме ZFC и металлический в режиме FC. Значение эффективного момента  $\mu_{eff}$  парамагнитной восприимчивости превышает на 0.8–2  $\mu_B$  теоретическое при температурах, в 2–3 раза превышающих  $T_C$  образцов, и испытывает скачок, как и энергия активации электросопротивления, при  $T \approx 270$ –300 K.

Полученные результаты объясняются возникновением при отжиге в кислороде катионных вакансий и локализацией дополнительных носителей заряда вблизи них, создавая вокруг носителя заряда „ферромагнитную область“ (магнитный полярон) — элементарную ячейку кластера с размером  $R_{Mn-Mn} = 1a \approx 4 \text{ \AA}$  ( $a$  — параметр решетки). С увеличением катионных вакансий среднее расстояние между поляронами становится близким к размеру полярона, в котором локализован электрон, и волновые функции электронов между ближайшими поляронами могут перекрываться, что может способствовать кроме анизотропии поляронов объединению их в более крупные образования — кластеры. Из-за выигрыша в обменной энергии и возникновения упругих напряжений в решетке магнитные кластеры большого размера могут образоваться путем объединения поляронов малого радиуса и содержать несколько электронов. Вследствие этого ближний порядок в кластере и фазовое расслоение наступают при температуре  $T^* \approx 270$ –300 K, близкой к  $T_C$  проводящих манганитов с  $x \approx 0.2$ –0.3. Проводимость объясняется туннелированием (или прыжками) носителей между кластерами, изменениями размера кластеров в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля. При отсутствии магнитного поля туннелирование электронов между магнитными кластерами приводит к полупроводниковому характеру проводимости. Наложение внешнего магнитного поля увеличивает размеры кластеров, уменьшает энергию кулоновской блокады и приводит к металлическому характеру  $\rho(T)$  и высоким значениям MR. Высокие значения магнитосопротивления наблюдаются при значениях  $Mn^{+4}/(Mn^{+4} + Mn^{+3})$ , близких к порогу перколяции. Отжиг при высоких температурах возвращает образцы в состояние, близкое исходному — с малыми значениями MR и с повышенными  $T_C$ , вследствие исчезновения катионных вакансий. Уменьшение  $T_C$

объясняется конкуренцией различных механизмов обменного взаимодействия и неупорядоченностью (кластерным спин-стекольным состоянием) образцов.

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996). Письма в ЖЭТФ **6**, 484 (1967).
- [2] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. Science **283**, 2034 (1999).
- [3] E. Dagotto. New J. Phys. **7**, 67 (2005).
- [4] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, M.C. Greevy, W. Hayes. Physica B **155**, 362 (1989).
- [5] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, C. Ritter, C. Margulna, Z. Arnold. Nature **386**, 256 (1997).
- [6] M. Fäth, S. Freisen, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J.A. Mydosh. Science **285**, 1540 (1999).
- [7] L.M. Rodriguez-Martinez, J.P. Attfield. Phys. Rev. B **54**, 15622 (1996); A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo, M. Hervieu, B. Raveau. Phys. Rev. B **60**, 15214 (1999).
- [8] H.Y. Hwang, S.-W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Battlog. Phys. Rev. Lett. **75**, 914 (1995).
- [9] J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, J. García, J. Blasco, C. Ritter, P.A. Algarabel, C. Marquina, A. del Morall. Phys. Rev. Lett. **76**, 3392 (1996).
- [10] H.L. Ju, J. Copalakrishnan, J.L. Peng, Qi Li, G.C. Xiong, T. Venkatesan, R.L. Greene. Phys. Rev. B **51**, 6143 (1995).
- [11] Е.И. Никулин, В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Б.Т. Мелех, Ю.П. Степанов, И.Н. Зимкин. ФТТ **44**, 881 (2002); Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Ю.П. Степанов, ФТТ **50**, 1448 (2008).
- [12] S.V. Trukhanov, N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk, M. Tovar, H. Szymczak, K. Bärner. J. Solid State Chem. **169**, 85 (2002); S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovskii, M.V. Bushinsky, I.O. Troyanchuk, H. Szymczak. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 1783 (2003).
- [13] Л.И. Королева, Д.М. Заширинский, Т.М. Хапаева, Л.И. Гурский, Н.А. Каланда, В.М. Трухан, Р. Шимчак, Б. Крузманска. ФТТ **50**, 2201 (2008).
- [14] E.L. Nagaev. Phys. Lett. **218**, 367 (1996).
- [15] I. Kim, J. Dho, S. Lee. Phys. Rev. B **62**, 5674 (2000).
- [16] B. Dabrowski, X.R. Dybzinski, Z. Bukowski, O. Chmaissem, J.D. Jorgensen. J. Solid State Chem. **146**, 448 (1999).
- [17] N.G. Bebenin, N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov, A.P. Nosov, R.I. Zainullina, V.G. Vasiliev, B.V. Slobodin, K.M. Demchuk, V.V. Ustinov. Solid State Commun. **106**, 357 (1998); A. Nossov, J. Pierre, P. Strobel, V. Vassiliev, B. Slobodin, E. Vladimirova, V. Machkaoutsan, V. Ustinov. J. Magn. Magn. Mater. **196**, 461 (1999).
- [18] G. Papavassiliou, M. Pissas, M. Belesi, M. Fardis, M. Karayanni, J.P. Ansermet, D. Carlier, C. Dimitropoulos, J. Dolinsek. Europhys. Lett. **68**, 453 (2004).
- [19] C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff, S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **56**, 8902 (1997).
- [20] S. de Brion, F. Ciorcas, G. Chouteau, P. Lejay, C. Chaillout. Phys. Rev. B **59**, 1304 (1999); L. Ghivelder, I. Abrego Castillo, M.A. Gusmão, J.A. Alonso, L.F. Cohen. Phys. Rev. B **60**, 12184 (1999); P.S.I.P.N. de Silva, F.M. Richards, L.F. Cohen, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais, K.A. Thomas, J.L. MacManus-Driscoll. J. Appl. Phys. **83**, 394 (1998); В.С. Захвалинский, R. Laiho, К.Г. Лисунов, E. Lähderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, J. Salminen, В.Н. Стамов. ФТТ **48**, 2175 (2006).
- [21] F. Mitchel, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, S.D. Bader. Phys. Rev. B **54**, 6172 (1996).
- [22] R. Mahendiran, S.K. Tiwary, A.K. Raychaudhuri, T.V. Ramakrishnan. Phys. Rev. B **53**, 3348 (1996).
- [23] M. Pissas, G. Papavassiliou. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 6527 (2004).
- [24] R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Savaki, S. Sugai. Phys. Rev. B **63**, 184419 (2001).
- [25] 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).
- [26] Н.И. Солин. ЖЭТФ **128**, 623 (2005); Н.И. Солин, В.В. Машкауцан, А.В. Королев, Н.Н. Лощкарева, Л. Пинсард. Письма в ЖЭТФ **77**, 275 (2003).
- [27] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. Phys. Rev. B **64**, 104421 (2001).
- [28] M. Pissas, I. Margiolaki, G. Papavassiliou, D. Stamopoulos, D. Argyriou. Phys. Rev. B **72**, 064425 (2005).
- [29] J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, R.B. Helmholtz, H.W. Zandbergen. J. Solid State Chem. **110**, 100 (1994); J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. J. Solid State Chem. **110**, 106 (1994).
- [30] J. Topfer, J.B. Goodenough. J. Solid State Chem. **130**, 117 (1997).
- [31] J. Alonso, E. Herrero, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, J.L. Marínez, M. Rojo, A. Hernando. Phys. Rev. B **62**, 11328 (2000).
- [32] B. Martinez, V. Laukhin, J. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **66**, 054436 (2002).
- [33] P. Kober-Lehouelleur, F. Moussa, M. Hennion, A. Ivamov, L. Pinsard-Gaudart, A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **70**, 144409 (2004).
- [34] А.О. Сбойчаков, А.Л. Рахманов, К.И. Кугель, М.Ю. Каган, И.В. Бродский. ЖЭТФ **122**, 869 (2002).
- [35] С.М. Варма. Phys. Rev. B **54**, 7328 (1996).
- [36] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [37] M.R. Ibarra, J.M. De Teresa. J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 846 (1998).
- [38] M.B. Salamon, P. Lin, S.H. Chun. Phys. Rev. Lett. **88**, 197203 (2002); M.B. Salamon, S.H. Chun. Phys. Rev. B **68**, 014411 (2003); N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, V. Sankaranarayanan, P. Majeovski, S. Gepraegs, M. Opel, R. Gross. Phys. Rev. B **70**, 224424 (2004); V.A. Ivanshin, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl. J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1966 (2007).
- [39] Н.А. Бабушкина, Е.А. Чистотина, К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, О.Ю. Горбенко, А.Р. Кауль. ФТТ **45**, 480 (2003).
- [40] К.И. Кугель, А.Л. Рахманов, А.О. Сбойчаков, М.Ю. Каган, И.В. Бродский, Л.В. Клапцов. ЖЭТФ **125**, 648 (2004).
- [41] Н.И. Солин, В.А. Казанцев, Л.Д. Фальковская, С.В. Наумов. ФТТ **47**, 1826 (2005).
- [42] R.B. Griffiths. Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
- [43] E. Rozenberg, M. Auslender, A.I. Shames, G. Gorodetsky, Ya.M. Mukovskii. Appl. Phys. Lett. **92**, 222506 (2008).
- [44] P.A. Algarabel, J.M. De Teresa, J. Blasco, M.R. Ibarra, Cz. Kapusta, M. Sikora, D. Zajac, P.C. Riedi, C. Ritter. Phys. Rev. B **67**, 134402 (2003).
- [45] G. Deac, S.V. Diaz, B.G. Kim, S.-W. Cheong, P. Schiffer. Phys. Rev. B **65**, 174426 (2002).