

Неоднородные магнитные состояния в системе $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$

© И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, Н.В. Пушкарев*, Н.Ю. Беспалая**

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
E-mail: bushinsky@ifftp.bas-net.by

* Международный государственный экологический университет,
220009 Минск, Белоруссия

** Научно-инженерное республиканское унитарное предприятие „Белавтотракторостроение“,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 29 января 2004 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств системы $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ($x \leq 0.85$). Показано, что замещение марганца на хром сначала ведет к переходу из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное ($x \approx 0.2$) и понижению критической температуры, а затем, наоборот, температура Нееля увеличивается, а спонтанная намагниченность падает. При низких температурах выявлено аномальное поведение намагниченности, которое возникает в результате магнитного взаимодействия ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Появление ферромагнитной фазы связывается со снятием кооперативного статического орбитального упорядочения, тогда как сосуществование различных магнитных фаз наиболее вероятно обусловлено внутренней химической неоднородностью твердых растворов.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант Ф03-191) и ГПОФИ „Наноматериалы и нанотехнологии“.

1. Введение

Манганиты типа $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ являются модельными объектами для изучения связи между магнитными взаимодействиями, электротранспортными свойствами, орбитальным и зарядовым упорядочениями. В настоящее время наиболее изучены свойства систем на основе LaMnO_3 и PrMnO_3 , в которых ионы лантаноида замещены стронцием и кальцием. При таком замещении антиферромагнитное состояние переходит в ферромагнитное, и вблизи точки Кюри в некоторых составах происходит переход металл–диэлектрик. В сильно допированных составах зарядовое упорядочение приводит к локализации носителей заряда и снова стабилизируются антиферромагнитные взаимодействия. Однако есть и другой путь радикального изменения свойств манганитов: замещение ионов марганца на другие ионы подходящих размеров. Например, замещение ионов марганца на хром в системе $\text{La}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ведет также к возникновению ярко выраженной ферромагнитной компоненты, однако металлические свойства при этом не появляются [1]. Система остается в диэлектрическом состоянии, хотя ниже T_C наблюдается весьма значительный магниторезистивный эффект [2,3]. Наиболее резко меняются свойства зарядово-упорядоченных манганитов при допировании ионами хрома. Небольшие добавки ионов хрома в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (2–4%) ведут к полному разрушению антиферромагнитного зарядово-упорядоченного состояния и появлению металлического ферромагнитного [4]. Следует отметить, что магнитные и электротранспортные свойства манганитов довольно резко меняются и при замещении на другие $3d$ -ионы или диамагнитные ионы типа Al^{3+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , однако наиболее ярко эффект выражен в случае ионов хрома. Спектроскопические исследования показали, что ионы хрома

находятся в трехвалентном состоянии и антиферромагнитно взаимодействуют с марганцевой подсистемой [5]. Такое поведение не характерно для взаимодействий типа „двойного обмена“, которое должно быть положительным. Большие концентрации ионов хрома в системе $\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ($x \sim 0.5$), по всей видимости, ведут к упорядочению ионов марганца и хрома, что резко повышает температуру Нееля (T_N) и меняет магнитные свойства [6]. Природа резкого воздействия ионов хрома на магнитные свойства манганитов во многом остается непонятной, поэтому мы предприняли изучение системы $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. Замещение ионов марганца на ионы хрома в этой системе формально не приводит к изменению трехвалентного состояния марганца. Ионы неодима имеют значительно меньший радиус, чем ионы лантана, что приводит к более сильным искажениям кристаллической структуры и глубокой локализации носителей заряда по сравнению с системами на основе LaMnO_3 .

2. Эксперимент

Образцы системы $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ получены методом твердофазных реакций на воздухе. Простые оксиды Nd_2O_3 , Mn_2O_3 и Cr_2O_3 смешаны в стехиометрическом отношении, спрессованы в таблетки и отожжены при 1050°C . Затем таблетки были опять размолоты и спрессованы. Окончательный синтез проведен при $T = 1450^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 6 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 150°C в час. Рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре ДРОН-3Р в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, не выявил посторонних фаз. Термогравиметрический анализ проведен путем разложения образцов на простые

оксиды Nd_2O_3 , MnO и Cr_2O_3 . Магнитные измерения выполнены на коммерческом вибрационном магнетометре QI-3001 в интервале температур 4.2–300 К. Измерения электропроводности проведены обычным четырехконтактным методом. Индиевые контакты нанесены с помощью ультразвука. Параметры элементарных ячеек рассчитаны методом Ритвельда с использованием программы FullProf.

Измерения упругих свойств выполнены резонансным методом в области звуковых частот с использованием образцов в форме цилиндров диаметром 6 и длиной 50 мм.

3. Результаты и обсуждение

Термогравиметрический анализ показал, что образцы с большой концентрацией ионов марганца ($x < 0.5$) не являются стехиометрическими. Их состав приблизительно описывается химической формулой $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_{3.02} - Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_{3.04}$, причем с увеличением содержания хрома содержание сверхстехиометрического кислорода уменьшается. Известно, что в нестехиометрическом $LaMnO_{3+\lambda}$ нестехиометрия по кислороду реализуется путем возникновения вакансий по катионам лантана и марганца [7]. При этом часть ионов марганца переходит в четырехвалентное состояние. По-видимому, такой же механизм реализуется в системе $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_{3+\lambda}$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все образцы имеют орторомбически искаженную структуру перовскита, причем $NdMnO_3$ и близкие к нему составы характеризуются так называемой O' -орторомбической структурой ($c/\sqrt{2} < a \leq b$), тогда как образцы, обогащенные ионами хрома, имеют O -орторомбическую структуру ($a < c/\sqrt{2} < b$).

Параметры элементарных ячеек некоторых соединений представлены в таблице.

Хорошо известно, что O' -орторомбические искажения элементарной ячейки могут быть следствием кооперативного орбитального упорядочения [1]. Действительно, $NdMnO_3$ является орбитально упорядоченным антиферромагнетиком [8]. Орбитальное разупорядочение в этом соединении является фазовым переходом первого рода и происходит в интервале температур 1050–1100 К [9]. Ионы трехвалентного хрома не являются ян-теллеровскими ионами, следовательно, замещение на эти ионы должно привести к постепенному снижению температуры орбитального упорядочения, а затем и к его исчезновению, так как $NdCrO_3$ не проявляет признаков орбитального

Параметры элементарных ячеек составов $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$

x	0	0.08	0.11	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.85
$a, \text{Å}$	5.402	5.401	5.404	5.416	5.419	5.418	5.416	5.412	5.412	5.423
$b, \text{Å}$	5.790	5.671	5.682	5.653	5.608	5.552	5.529	5.508	5.496	5.503
$c, \text{Å}$	7.551	7.591	7.598	7.634	7.654	7.678	7.684	7.675	7.680	7.687

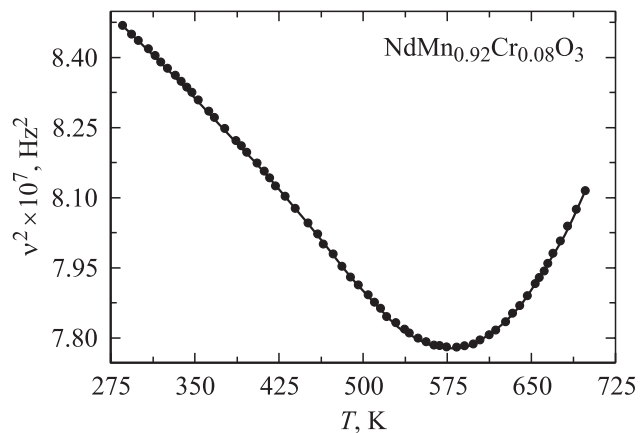


Рис. 1. Зависимость квадрата резонансной частоты от температуры.

упорядочения. Одним из наиболее чувствительных методов к наличию фазовых превращений является измерение упругих свойств. Поэтому было проведено исследование упругих свойств образца $Nd(Mn_{0.92}Cr_{0.08})O_{3.04}$ в интервале температур 300–750 К. Результаты представлены на рис. 1. Квадрат резонансной частоты (пропорционален модулю Юнга) не проявляет резко выраженных больших по величине аномалий, свидетельствующих о кооперативных фазовых превращениях, однако, наличие сильно размытого по температуре минимума характерно для структурно неустойчивых, неоднородных составов. Хорошо известно, что модуль Юнга обычно уменьшается с повышением температуры.

Измерения электропроводности показали, что все соединения характеризуются полупроводниковым характером проводимости и не проявляют резко выраженных аномалий сопротивления в интервале температур 77–300 К.

Результаты измерения FC -намагниченностей (измерения в режиме нагрева после охлаждения в поле) в малых полях представлены на рис. 2. Согласно этим данным, составы $NdMn_{1-x}Cr_xO_3$ можно условно разбить на три различных концентрационных интервала.

В первом концентрационном интервале $0 \leq x \leq 0.11$ температура Нееля уменьшается с увеличением концентрации хрома до 60 К. Известно, что значение T_N $NdMnO_3$ составляет 87 К [10]. Затем температура перехода начинает постепенно возрастать и в составе $x = 0.5$ составляет 112 К. При дальнейшем увеличении содержания хрома поведение кривых FC -намагниченности качественно меняется. Уменьшение намагниченности с ростом температуры становится более плавным, хотя излом вблизи точки Нееля остается ярко выраженным. Наиболее ярко выражено аномальное поведение в составе $x = 0.85$. В этом составе при снижении температуры намагниченность становится отрицательной, тогда как вблизи гелиевых температур наблюдалось резкое увеличение FC -намагниченности (рис. 2). ZFC -намагниченность (измерение в режиме нагрева после охлаждения без поля) при низких температурах намного меньше,

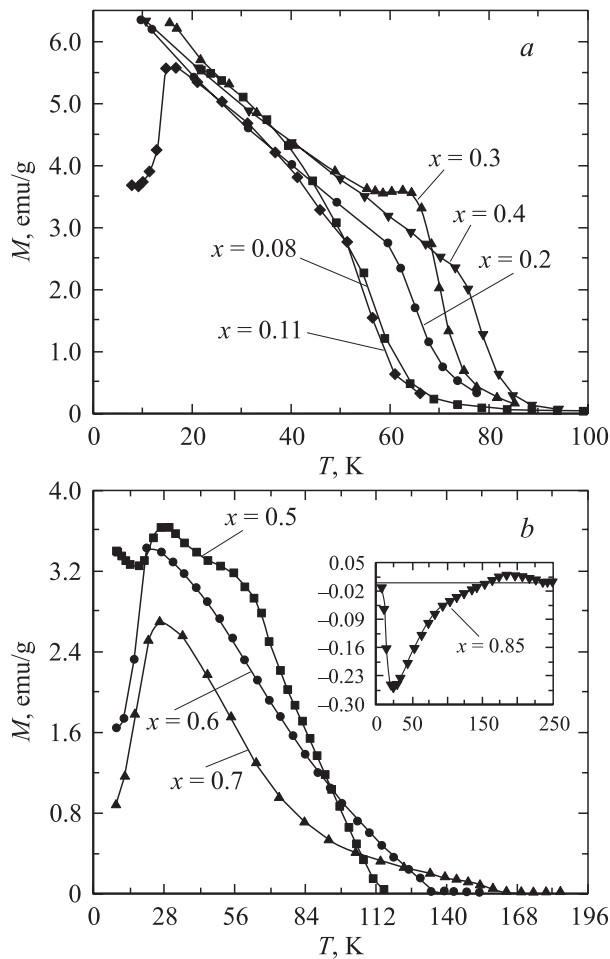


Рис. 2. FC -намагниченности образцов $0.08 \leq x \leq 0.4$ (a) и $0.5 \leq x \leq 0.85$ (b).

чем FC -намагниченность, однако с повышением температуры разница становится меньше, и вблизи точки Нееля два типа намагниченности становятся практически равными друг другу по величине. Большая разница между FC - и ZFC -намагниченностями наблюдалась в сильно анизотропных кобальтитах со структурой перовскита [11]. По аналогии с кобальтитами мы полагаем, что система $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$ является магнитожесткой. Это подтверждается измерениями зависимости $\sigma(H)$ при низких температурах. Намагниченность не насыщается вплоть до максимально достижимого поля на используемой установке — 16 кОе. Кроме того, коэрцитивная сила образцов с большим содержанием марганца достигает 5–7 кОе при гелиевой температуре. С повышением содержания марганца магнитная анизотропия уменьшается, однако остается достаточно высокой даже в составе $x = 0.85$ (рис. 3). В этом составе внешнее магнитное поле 100 Ое даже при высокой температуре недостаточно, чтобы переориентировать магнитный момент, направленный против поля. На рис. 3 представлена зависимость намагниченности в поле 14 кОе от концентрации хрома. Вблизи составов $x = 0.2$ и 0.3 намагниченность максимальна и составляет около

$2 \mu_B$ на одну формульную единицу. К сожалению используемые в настоящей работе относительно слабые магнитные поля не позволили определить спонтанный момент, который определено больше двух магнетонов Бора на формульную единицу в интервале $0.1 \leq x \leq 0.3$.

В составах $x = 0.08$ и 0.11 при низких температурах наблюдалось появление резких аномалий на кривых ZFC - и FC -намагниченностей, что характерно для фазового превращения (рис. 4). При этом переходе FC -намагниченность резко падает с понижением температуры, тогда как ZFC -намагниченность проявляет максимум. Этот переход был детально исследован в работе [12] и объяснен в рамках модели, согласно которой система состоит из совокупности обменно-связанных антиферромагнитной и ферромагнитной фаз. В антиферромагнитной (более точно — слабоферромагнитной) фазе магнитные моменты ионов марганца ориентируются антипараллельно вектору слабого ферромагнетизма, тогда как в ферромагнитной фазе — параллельно. При низких температурах происходит переориентировка магнитных

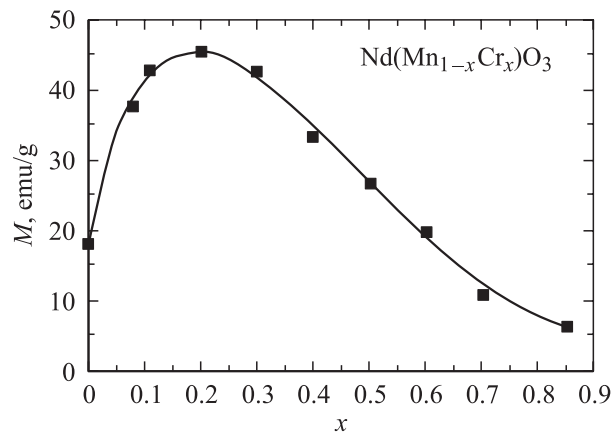


Рис. 3. Зависимость намагниченности в поле $H = 14$ кОе от концентрации ионов хрома.

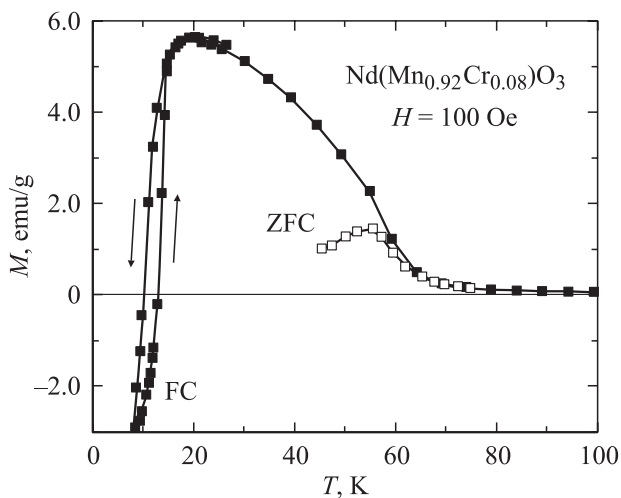


Рис. 4. ZFC - и FC -намагниченности образца $Nd(Mn_{0.92}Cr_{0.08})O_3$. Стрелки указывают направление изменения температуры.

моментов ионов неодима в антиферромагнитной фазе вследствие взаимодействия с ферромагнитной фазой. Магнитная анизотропия не позволяет моменту образца ориентироваться вдоль направления слабого внешнего магнитного поля.

Полагаем, что в этой двухфазной модели можно объяснить магнитные свойства системы в интервале допирования хромом до $x = 0.11$. При введении ионов хрома появляются ферромагнитные кластеры, что ведет к уменьшению точки Нееля. По-видимому, составы $x = 0.08$ и 0.11 состоят из взаимопроникающих антиферромагнитных и ферромагнитных фаз. При концентрациях около $0.2 \leq x \leq 0.3$ ферромагнитная компонента резко доминирует над антиферромагнитной, которая, по-видимому, состоит из мелких кластеров, и аномальное поведение FC -намагниченности при низких температурах отсутствует. Подобное поведение намагниченности наблюдалось в системе $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$, допированной ионами четырехвалентного марганца [12].

Возникает вопрос: чем обусловлено появление ферромагнитной фазы. При замещении ионов марганца на ионы хрома зарядовое состояние $3d$ -ионов не меняется, электропроводность не увеличивается, поэтому двойной обмен не может быть причиной образования ферромагнитной фазы. Наиболее вероятно причина образования ферромагнитной фазы связана со снятием статического кооперативного d_{z^2} -упорядочения, присущего манганитам $AMnO_3$. Такой тип орбитального упорядочения ведет к антиферромагнитной структуре A -типа. Согласно представлениям Гуденафа, орбитально разупорядоченная фаза должна характеризоваться ферромагнитными взаимодействиями между ионами Mn^{3+} [1]. Действительно, ионы хрома (Cr^{3+}) не являются ян-теллеровскими, и поэтому замещение ионов Mn^{3+} на ионы Cr^{3+} должно привести к снятию орбитального упорядочения. Аномалия на зависимости модуля Юнга от температуры (рис. 1), по-видимому, обусловлена тем, что система находится в неоднородном структурном состоянии, причем доля орбитально упорядоченной фазы невелика. С повышением температуры микрообласти орбитально упорядоченной фазы постепенно переходят в неупорядоченное состояние.

Поэтому полагаем, что система в концентрационном интервале $x \leq 0.3$ находится в смешанном магнитном и структурном состоянии. Антиферромагнитная и ферромагнитная фазы отличаются орбитальной динамикой и степенью локальных искажений. В ферромагнитной фазе орбитальная динамика намного быстрее и искажения октаэдров MnO_6 меньше. Следует отметить, что переход антиферромагнетик–ферромагнетик ранее наблюдался в ряде систем, в которых ионы марганца замещены на ионы Ga [1], Sc, Nb [13]. Во всех этих случаях переход сопровождался полным или частичным снятием кооперативных статических ян-теллеровских искажений.

С увеличением концентрации хрома до значения $x = 0.3$ температура Нееля растет, тогда как спонтанная намагниченность уменьшается. На наш взгляд, этот

процесс обусловлен двумя причинами. Первая причина заключается в том, что согласно [5], магнитные моменты ионов трехвалентного хрома ориентируются антипараллельно магнитным моментам ионов марганца в ферромагнитной фазе, тем самым уменьшая суммарный магнитный момент этой фазы. Вторая причина, по-видимому, связана с появлением кластеров, в которых содержание хрома близко или доминирует над содержанием марганца. Хорошо известно, что $NdCrO_3$ является слабым ферромагнетиком с температурой Нееля около 240 К [14], что намного превышает значение T_N $NdMnO_3$. В фазе, в которой отношение содержания хрома к марганцу близко к 1, по-видимому, образуется ближний порядок в расположении ионов марганца и хрома. Однако, этот порядок является частичным вследствие близости ионных радиусов Cr^{3+} и Mn^{3+} и их одинаковых окислительных состояний. По-видимому, в системах $La(Mn_{1-x}Me_x)O_3$ ($Me = Ga, Cr, Co, Fe$) ионы Me и марганца также испытывают тенденцию к упорядочению [1]. В частично упорядоченной фазе магнитные моменты ионов марганца направлены противоположно ионам хрома. При низких температурах в составах $0.3 \leq x \leq 0.7$ наблюдалось резкое уменьшение намагниченности, по-видимому, это явление обусловлено переориентацией ионов неодима вследствие сосуществования обменно-связанных фаз с различным знаком $f-d$ -обменного взаимодействия: в ферромагнитной разупорядоченной по ионам хрома и марганца фазе $f-d$ -обмен положителен, тогда как в частично упорядоченной фазе $f-d$ -обмен отрицателен. Механизм этого явления обусловлен теми же причинами, что и в слабодопированных составах $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ [12] и $Nd(Mn_{0.9}Me_{0.1})O_3$ ($Me = Fe, Mg, Al, Cr$) [15].

В составе $Nd(Mn_{0.15}Cr_{0.85})O_3$ поведение намагниченности радикально меняется (рис. 2), что свидетельствует об изменении основного магнитного состояния. Полагаем, что этот образец в основном состоит из фазы, в которой ионы марганца и хрома распределены статистически, и небольшого количества фазы, в которой ионы марганца и хрома частично упорядочены. Разное уменьшение намагниченности при понижении температуры ($T \sim 150$ К) можно объяснить с помощью модели двух подрешеток, в одной из которых упорядочение происходит в широком интервале температур вследствие слабости магнитных взаимодействий. Такой „слабой“ подрешеткой может быть подрешетка ионов неодима. В ферро- и ферримагнитных фазах вклад неодимовой подрешетки при высоких температурах не является достаточно заметным вследствие высокой величины магнитного момента от марганцевой подрешетки, однако в случае слабого ферромагнетика $NdMnO_3$ этот вклад виден сразу вблизи температуры Нееля [15]. Соединение $NdCrO_3$ также является слабым ферромагнетиком, и твердые растворы $Nd(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$ с малым содержанием марганца $x = 0.85$, по-видимому, также сохраняют G -тип антиферромагнитной структуры, присущий $NdCrO_3$. При низких температурах магнитный момент $Nd(Mn_{0.15}Cr_{0.85})O_3$ начинает переориентироваться по

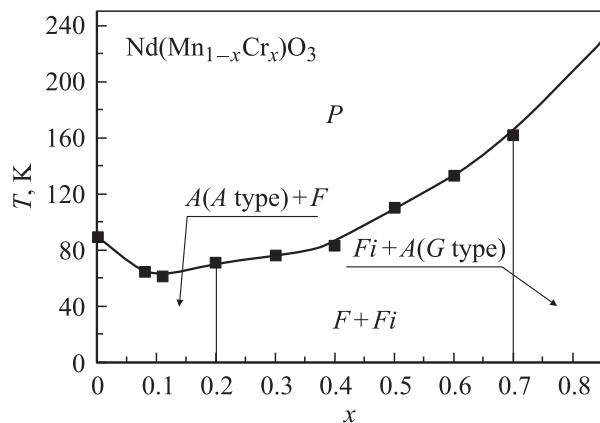


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. Фазы: P — парамагнитная, A — антиферромагнитная, F — ферромагнитная, Fi — ферримагнитная.

направлению магнитного поля. Это явление можно понять в однородной модели. При понижении температуры увеличивается магнитная анизотропия и магнитный момент неодимовой подрешетки. Однако магнитный момент неодима увеличивается быстрее, чем анизотропия, и слабое магнитное поле в 100 Ое достаточно для переориентации магнитного момента образца.

На рис. 5 отображена гипотетическая магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$, в которой реализуются четыре типа магнитных состояний (A -тип антиферромагнитной структуры, свойственной орбитально упорядоченному NdMnO_3 , ферромагнитная орбитально разупорядоченная фаза, фаза с частичным упорядочением марганца и хрома и антиферромагнитная G -типа фаза, присущая NdCrO_3). Для объяснения концентрационных магнитных фазовых превращений в манганитах используются различные модели: электронное фазовое расслоение [16], структурная негомогенность [17], неколлинеарность магнитных моментов [18]. Однако в работе [19] показано, что манганиты не являются химически однородными объектами и состоят из нанокластеров с различным химическим составом и разной величиной структурных искажений. Поскольку в системе $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ ионы марганца и хрома имеют одинаковую валентность, полагаем, что химическая неоднородность инициирует структурную и магнитную негомогенность. Переход от одного типа магнитной фазы к другой происходит путем реализации магнитного смешанного состояния вследствие внутренней негомогенности твердых растворов.

4. Заключение

Проведено исследование кристаллической структуры, упругих и магнитных свойств твердых растворов перовскитов $\text{Nd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$. Из исследования кристаллической структуры следует, что эти соединения являются структурно однофазными с орторомбическими искажениями элементарной ячейки. Слабо допированные со-

ставы находятся в полностью или частично орбитально упорядоченном состоянии. Снятие орбитального упорядочения приводит к переходу из антиферромагнитного в неоднородное ферромагнитное состояние. Низкотемпературные аномалии магнитных свойств интерпретированы как результат магнитного взаимодействия обменно-связанных антиферромагнитной и ферромагнитной фаз. Предполагается, что в интервале концентрации $0.3 \leq x \leq 0.7$ появляется фаза с ближним порядком в расположении ионов марганца и хрома. Микродомены этой фазы сосуществуют с микродоменами ферромагнитной фазы. Магнитные моменты ионов хрома ориентируются антипараллельно магнитным моментам ионов марганца. В составе $x = 0.85$ реализуется антиферромагнитное упорядочение, подобное G -типу антиферромагнитной структуры NdCrO_3 . Концентрационные фазовые превращения происходят путем реализации смешанного магнитного состояния вследствие внутренней неоднородности твердых растворов.

Список литературы

- [1] J.B. Goodenough, A. Wold, R.J. Arnott, N. Menyuk. Phys. Rev. **124**, 373 (1961).
- [2] Y. Sun, W. Tong, X. Xu, Y. Zhang. Phys. Rev. B **63**, 17 (2001).
- [3] R. Gundakaram, A. Arulraj, P.V. Vanitha, C.N.R. Rao, N. Gayathri, A.K. Raychaudhuri, A.K. Cheetham. J. Solid State Chem. **127**, 354 (1996).
- [4] L. Pi, S. Hébert, C. Yaicle, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2701 (2003).
- [5] O. Toulemonde, F. Studera, A. Barnabé, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau. Eur. Phys. J. B **4**, 159 (1998).
- [6] И.О. Троянчук, М.В. Бушинский, В.В. Еременко, В.А. Си-ренко, Г. Шимчак. ФНТ **28**, 61 (2002).
- [7] J.A.M. van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke. J. Solid State Chem. **110**, 109 (1994).
- [8] A. Muñoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, J.L. García-Muñoz, M.T. Fernández-Díaz. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1361 (2000).
- [9] N.V. Kasper, I.O. Troyanchuk. J. Phys. Chem. Solids **56**, 1601 (1996).
- [10] I.O. Troyanchuk, D.D. Khalyavin, S.V. Trukhanov, H. Szymczak. J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8707 (1999).
- [11] R. Ganguly, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau. J. Phys. Condens. Matter **14**, 8595 (2002).
- [12] I.O. Troyanchuk, V.A. Khomchenko, H. Szymczak, M. Baran. JETP **97**, 6, 1231 (2003).
- [13] I.O. Troyanchuk, M.V. Bushinsky, H. Szymczak, K. Bärner, A. Maignan. Eur. Phys. J. B **28**, 75 (2002).
- [14] J.B. Goodenough, J.M. Longo. Landolt-Boernstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group 3. Vol. 4. / Ed. by K.H. Hellwege. Springer-Verlag, N. Y. (1971). P. 228.
- [15] I.O. Troyanchuk. J. Magn. Mater. **231**, 53 (2001).
- [16] Э.Л. Нагаев. УФН **166**, 833 (1996).
- [17] C. Autret, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, V. Hardy, S. Hébert, B. Raveau. Appl. Phys. Lett. **82**, 4746 (2003).
- [18] P.G. de Gennes. Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [19] T. Shibata, B. Bunker, J.F. Mitchell, P. Schiffer. Phys. Rev. Lett. **88**, 207 205 (2002).