

05

Исследование свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$)

© Р.М. Ерёмин¹, К.Р. Шарипов¹, Л.В. Мингалиева¹, И.А. Файзрахманов¹,
А.Г. Баделин², А.В. Евсеева²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН,
Казань, Россия

² Астраханский государственный университет,
Астрахань, Россия

E-mail: shakamr@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2011 г.)

Проведены измерения спектров ЭПР и удельной проводимости керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) с аттестованной рентгенографическим методом кристаллической структурой. Установлено, что при $x = 0.095$ в температурной области от 190 до 228 К наблюдается ярко выраженная зависимость удельного сопротивления от магнитного поля. Для образцов с $x = 0.075$ и 0.115 подобного поведения не обнаружено. Наблюдается линейное увеличение ширины линии ЭПР с ростом температуры в диапазоне от 180 до 380 К для всех образцов, тангенс угла наклона уменьшается с ростом концентрации стронция.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7008).

1. Введение

Исследования природы и условий формирования электромагнитных свойств и структурных характеристик керамических манганитов сложного состава являются актуальными как в плане развития соответствующих методов и представлений физики твердого тела, так и в связи с потребностями создания новых перспективных материалов для электроники. Особый интерес в этом отношении представляют широкозонные манганиты на основе твердых растворов $(\text{LaMnO}_3)_{1-x}(\text{SrMnO}_3)_x$ [1]. Управление свойствами манганитов достигается изменением концентрации не только стронция, но и допирующих элементов, замещающих катионы марганца в базовых составах, а также регулированием содержания кислорода. В то же время применительно к многокомпонентным составам манганитов использование известных моделей тех или иных физических процессов оказывается дискуссионным. Экспериментальные данные часто недостаточно полны и противоречивы, что обусловлено отсутствием фазовых диаграмм для манганитов с частичным замещением марганца, а также существованием в них кластеров и неоднородностей с конкурирующими обменными взаимодействиями и структурными искажениями, различными типами магнитного и электронного упорядочения [1–6]. Важнейшими факторами, определяющими свойства манганитов, являются двойной обмен Зинера между ионами Mn^{3+} , Mn^{4+} и эффект Яна–Теллера на ионах Mn^{3+} [1,7].

В стехиометрических манганитах лантана-стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ содержание ионов Mn^{4+} (в формульных единицах) равно значению x . В области комнатных температур имеет место концентрационный фазовый переход от орторомбической к ромбоэдрической кристал-

лической структуре при $x = 0.175$ [8]. Примерно этому же (или чуть меньшему) значению x соответствует переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. Однако при понижении температуры манганиты с не очень высоким уровнем допирования ($x \leq 0.22$) переходят в орторомбическую фазу, а при повышении температуры составы с $x \approx 0.15$ приобретают ромбоэдрическую структуру [1,8].

Магнитные и структурные фазовые переходы и переходы типа полупроводник–металл могут индуцироваться магнитным полем [9–11]. Согласно [9], кристаллическая структура манганита $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ может меняться под действием магнитного поля с орторомбической на ромбоэдрическую, причем обратимо или необратимо в зависимости от температуры.

Замещение марганца двухвалентными катионами (например, Zn^{2+}) приводит к увеличению содержания Mn^{4+} и одновременно к снижению концентрации Mn^{3+} . Ион Zn^{2+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^{10}$, не участвует в обменном взаимодействии [12], а разбавление им подрешетки трехвалентных ионов марганца может препятствовать возникновению кооперативного эффекта Яна–Теллера. Кроме того, присутствие цинка, имеющего большой ионный радиус (0.074 нм), при фиксированной концентрации ионов Mn^{4+} и соответственно меньшем содержании стронция обуславливает снижение фактора толерантности. В результате усиливается тенденция к локализации зарядов и снижению подвижности носителей [1].

В работе [13] измерена температурная зависимость удельного сопротивления в $\text{La}_{0.70+y}\text{Sr}_{0.30-y}\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$), экспериментально показано, что при изменении концентрации Zn от 0 до 0.1 максимальное значение удельного сопротивления

образцов изменяется от 3.5 до 280 000 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$. При изменении концентрации Zn от 0.06 до 0.08 металлический тип проводимости меняется на полупроводниковый при неизменной концентрации дырок. Это свидетельствует о том, что ионы цинка Zn^{2+} , замещая ионы марганца, разрывают цепочку двойного обмена $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, что приводит к изменению проводящих свойств манганита.

Как показано в работе [14], увеличение степени допирования ионами Zn от 0.02 до 0.1 приводит к уменьшению температуры Кюри от 350 до 179 К.

2. Эксперимент и обсуждение

Выбор цинка в качестве допирующего элемента стимулировался тем, что в цинксодержащих манганитах были обнаружены интересные вольт-амперные характеристики, содержащие участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением N -типа [15].

Составы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) выбирались так, чтобы значения суммарной концентрации двухвалентных ионов стронция и цинка $(x + 0.075) = c$ находились вблизи границы орторомбическая–ромбоэдрическая структура по разные стороны от нее для фазовой диаграммы чистого лантан-стронциевого манганита $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{MnO}_3$ [8], а именно были заданы значения $c = 0.15, 0.17, 0.19$.

Экспериментальные образцы синтезировались по керамической технологии. Исходные компоненты в порошкообразном виде (La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , ZnO) высушивались в муфельной печи, смешивались в соответствии со стехиометрическими пропорциями и измельчались в шаровой мельнице с добавлением этилового спирта. Полученный порошок спрессовывался в таблетки, которые подвергались предварительному обжигу при 1273 К в течение 4 h. Таблетки перетирались в ступке до получения однородного (без крупных включений) порошка, после чего проводился основной помол в течение 10 h. Путем добавления в шихту водного раствора поливинилового спирта, равномерного перемешивания, высушивания и многократного гранулирования получался порошок, из которого прессовались кольца стандартного размера ($7 \times 4 \times 2 \text{ mm}$). После выжигания связки (573 К, 40 min) проводилось спекание на воздухе при температуре 1473 К в течение 10 h. Полученные образцы охлаждались вместе с печью.

Аттестация структуры образцов осуществлялась при помощи рентгеновского дифрактометра XRD 7000 фирмы „Shimadzu Corporation“ при комнатной температуре. Первый образец ($x = 0.075$) обладал орторомбической структурой, остальные два — ромбоэдрической. Интересно отметить, что с увеличением содержания цинка до 0.1 при сохранении значения $c = 0.17$ изменилась структура манганитов: образец $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ имел ромбоэдрическую решетку, а $\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ — орторомбическую. Это свидетельствует о том, что допирование цинком

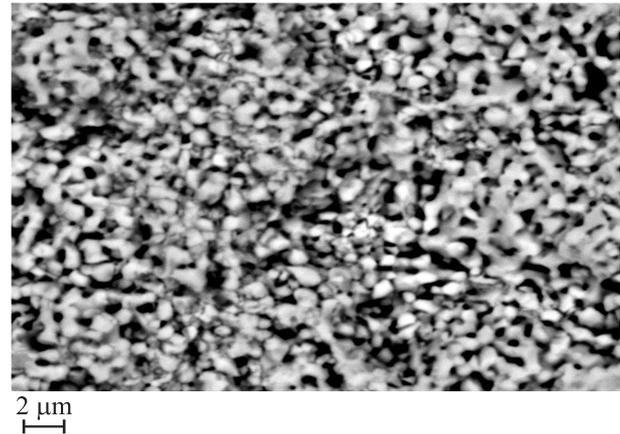


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности керамики $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$.

сдвигает границу между орторомбической и ромбоэдрической фазами в сторону больших значений c .

Для получения характеристики равномерного распределения ионов цинка и стронция был проведен микронзондовый анализ поверхности керамики $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ на электронном сканирующем микроскопе с микроанализом EVO SOXVP фирмы Carl Zeiss. Полученное растровое электронное микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности образца с $x = 0.095$ приведено на рис. 1. Средний размер зерен составляет $\sim 0.5 \mu\text{m}$. Установлено, что содержание ионов стронция и цинка меняется по образцу и составляет $\text{La}_{0.947 \pm 0.04}\text{Sr}_{0.080 \pm 0.003}\text{Mn}_{0.881 \pm 0.036}\text{Zn}_{0.086 \pm 0.001}\text{O}_{2.99 \pm 0.06}$.

Измерения электрических параметров образцов в нулевом магнитном поле и в поле $H = 9240 \text{ Oe}$ показали, что исследованные манганиты имеют полупроводниковый характер зависимости сопротивления от температуры (рис. 2). Установлено, что энергия активации проводимости в интервале температур примерно от 160 до 200 К уменьшается и для составов с содержанием стронция $x = 0.075, 0.095, 0.115$ составляет соответственно 0.05, 0.10, 0.11 eV в области низких температур и 0.04–0.03 eV вблизи 273 К.

Для образца с содержанием стронция $x = 0.095$ при повышении температуры наблюдаются скачки удельного сопротивления при 231 К в отсутствие поля и при 196 К в магнитном поле. Вероятно, эти скачки связаны с переходом орторомбической фазы в ромбоэдрическую, стимулируемым повышением температуры и магнитным полем, и возникновением неоднородного состояния.

На рис. 3 приведены температурные зависимости магнитосопротивления для всех образцов. Величина магнитосопротивления максимальна у образца с $x = 0.095$, при $T = 144 \text{ K}$ она составляет около 430%. Указанная температура близка к температуре Кюри (142 К), определенной по максимальной скорости спадания магнитной проницаемости μ при повышении температуры, т. е. по максимуму $|d\mu/dT|$. Однако нужно отметить, что

спад $\mu(T)$ в этом образце очень сильно затянут — вплоть до 250 К, а далее, до температуры 300 К, имеет место даже некоторый подъем проницаемости.

Измерения спектров ЭПР керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) выполнены на спектрометре фирмы Bruker ER 200 SRC (EMX/plus) с азотным продувом фирмы Bruker N₂ Temperature Controller RS 232 в интервале температур от 170 до 310 К в X-частотном диапазоне.

В электромагнитном поле 9 GHz, глубина скин-слоя образцов в исследуемом температурном диапазоне сравнима с размером самих образцов (~ 1 mm). Чтобы

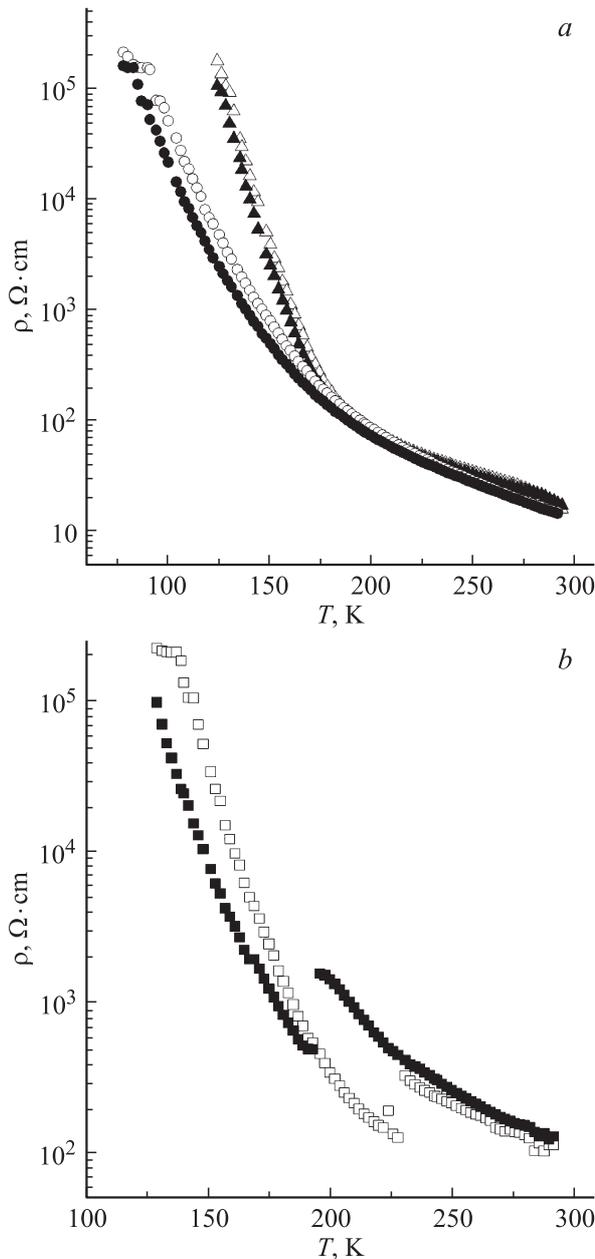


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления ρ образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$. $x = 0.075$ (кружки), 0.095 (квадраты) и 0.115 (треугольники). Светлые символы — без поля, темные — в поле 9.24 kOe.

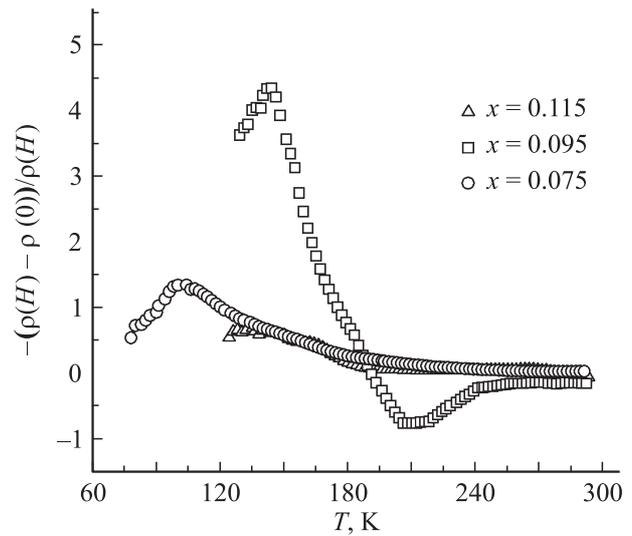


Рис. 3. Температурная зависимость величины магнитосопротивления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$.

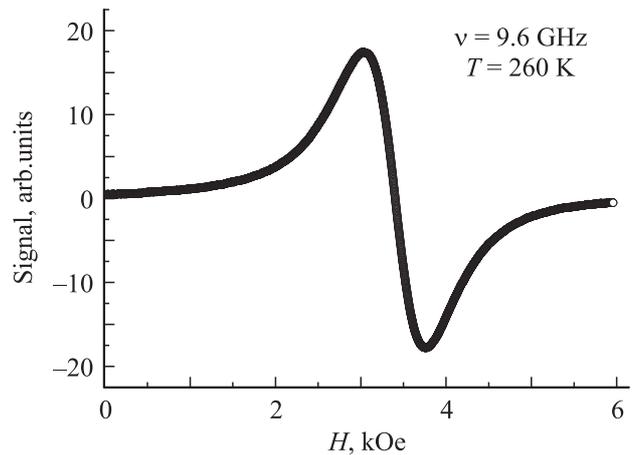


Рис. 4. Вид спектра ЭПР порошка $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ в X-диапазоне.

наблюдать сигнал ЭПР во всем объеме образцов, керамические образцы были растерты в порошок и взвешены в парафине.

Для всех образцов в спектре ЭПР в измеряемом интервале температур наблюдается одна обменно-суженная лоренцева линия [16]. Наблюдаемый парамагнитный сигнал с эффективным g -фактором ~ 2 обусловлен ионами марганца Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Вид спектра ЭПР керамики $\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ при температуре 260 К приведен на рис. 4.

Для симуляции формы линии ЭПР использовалось выражение [16]

$$Y(H) \propto \frac{d}{dH} \left[\frac{\Delta H + \alpha(H - H_0)}{\Delta H^2 + (H - H_0)^2} + \frac{\Delta H - \alpha(H + H_0)}{\Delta H^2 + (H + H_0)^2} \right],$$

где параметр α характеризует примесь дисперсии.

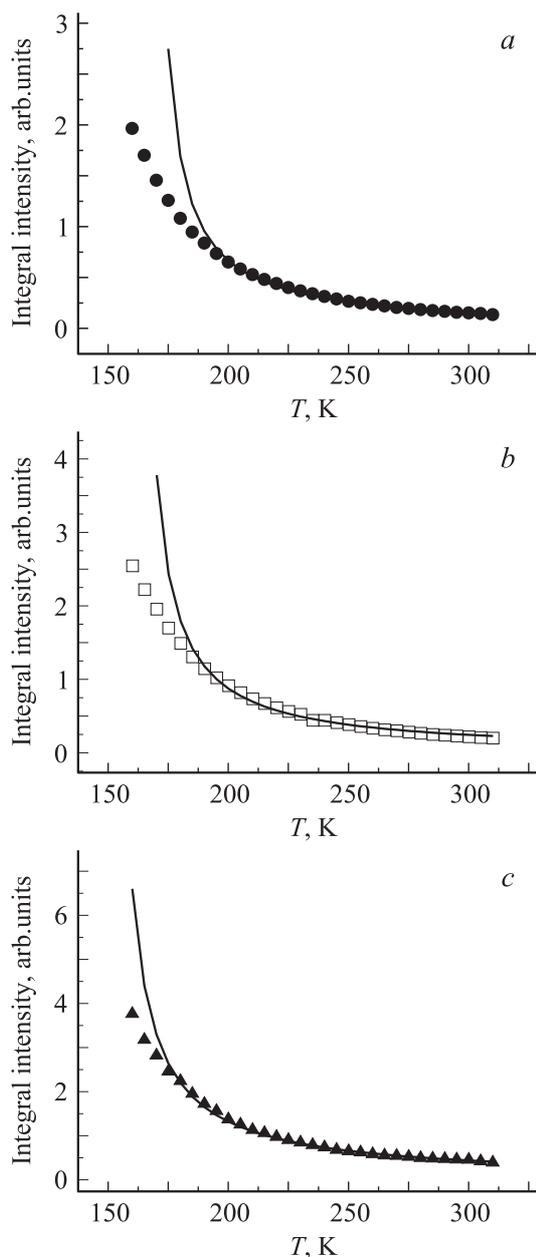


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$. $x = 0.075$ (a), 0.095 (b) и 0.115 (c).

Для всех образцов резонансное положение линии ЭПР не зависит от температуры, а величина составляет $g \approx 1.995 \pm 0.003$.

На рис. 5 представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигналов ЭПР, которая получена двойным интегрированием сигнала ЭПР. Во всей области измеряемых температур для $x = 0.075, 0.095$ и 0.115 поведение интегральной интенсивности сигнала ЭПР описывается законом Кюри–Вейсса. В результате аппроксимации получены значения температуры Кюри, которые приведены в таблице и согласуются с данными, опубликованными в [15].

Полученные в результате аппроксимации значения температур Кюри–Вейсса различных образцов

Соединения	T_C , К
$\text{La}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	167 ± 3
$\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	161 ± 3
$\text{La}_{0.885}\text{Sr}_{0.115}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$	150 ± 3

При температурах ниже 170 К в восприимчивости наблюдается дополнительный вклад, который обусловлен формированием ферромагнитных областей ниже температур Кюри–Вейсса. Данный результат согласуется с сильно затянутым спадом магнитной проницаемости $\mu(T)$ и некоторым ее увеличением при приближении к 300 К.

На рис. 6 представлена температурная зависимость ширины линии ЭПР керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$). С повышением температуры ширина линии ЭПР растет линейно. Тангенс угла наклона прямой уменьшается с ростом концентрации стронция и составляет 4.05, 3.51 и 3.04 Ое/К для концентраций стронция $x = 0.075, 0.095$ и 0.115 соответственно.

Наблюдаемые для составов с $0.1 \leq x \leq 0.15$ минимум сопротивления в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ниже T_C и смена металлического хода проводимости на полупроводниковый свидетельствуют о сильной локализации носителей заряда и переходе в фазу поляронного упорядочения при температуре T_p [17]. Поскольку ион Mn^{4+} не янтеллеровский, вблизи него нет сильного локального искажения кислородных октаэдров. В результате при концентрации $x = 0.125$ один из слоев (001) содержит только ионы Mn^{3+} , а другой — как ионы Mn^{3+} , так и Mn^{4+} . Подобная структура, возможно, наблюдается нами в соединении $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$, но уже выше температуры магнитного упорядочения при более высоком содержании ионов Mn^{4+} с фактическим замещением трехвалентного марганца ионами Zn^{2+} . Изме-

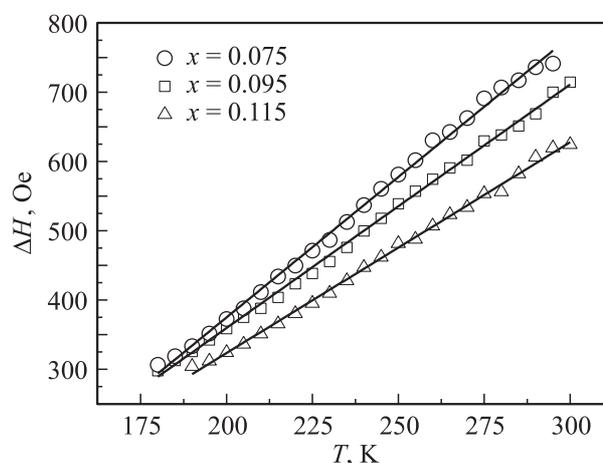


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ΔH сигнала ЭПР керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$.

нение электрических свойств в зависимости от величины приложенного магнитного поля (магнетосопротивления эффект) отмечалось также в $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ [18], особенно в температурном интервале от 140 до 180 К. Авторы наблюдали увеличение диэлектрической проницаемости, которое объясняли эффектом Максвелла–Вагнера. Этот эффект возникает в диэлектриках со сложной неоднородной кристаллической структурой, обладающих чередующимися слоями с высокой проводимостью электрического тока и слоями изоляции. Объясняется данный эффект тем, что заряды, образующиеся под действием внешнего электрического переменного поля на границах раздела проводящих и изоляционных слоев, можно рассматривать как диполи, направления моментов которых меняются вместе с изменением приложенного поля. В работе [19] также отмечается изменение характера температурной зависимости проводимости от величины магнитного поля для $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$. Установлено, что при повышении температуры от T_P до T_C тип проводимости меняется с полупроводникового на металлический. Отмечается, что температура T_P повышается при увеличении внешнего магнитного поля [19]. В исследуемом нами соединении $\text{La}_{0.905}\text{Sr}_{0.095}\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ при температуре T_P характер проводимости не изменяется, меняется только ее величина, что мы связываем с диамагнитным разбавлением подрешетки марганца ионами цинка и неустойчивостью структуры этого манганита, состав которого находится на границе орторомбическая–ромбоэдрическая фаза по содержанию Mn^{4+} .

В температурном диапазоне от 200 до 250 К в спектре ЭПР керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ с $x = 0.095$ не зарегистрировано никаких особенностей, хотя именно в этой области наблюдается скачок удельного сопротивления. Мы связываем это также с проявлением эффекта Максвелла–Вагнера, так как диэлектрическая проницаемость сильно уменьшается в присутствии высокочастотного переменного электрического поля $9.4 \cdot 10^9$ Hz, и поверхностная поляризация не успевает устанавливаться вслед за электрическим полем.

В литературе опубликовано несколько работ, в которых исследовано поведение температурной зависимости спектров ЭПР в манганитах [20–22]. В [20] установлено, что ширина линии ЭПР в манганитах состава $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (где $M = \text{Ba}, \text{Ca}$) для $x > 0.05$ линейно растет с температурой. Также отмечается, что тангенс угла наклона для температурной зависимости ширины линии ЭПР у образцов с одинаковым индексом допирования совпадает. Высказано предположение, что рост ширины линии ЭПР с температурой в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ с $x > 0.05$ связан с поведением носителей заряда. В работе [23], напротив, высказано предположение, что линейное увеличение ширины линии с ростом температуры в $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ может быть обусловлено фононной модуляцией антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория

между антиферромагнитно связанными ионами. В частности, для однофононного процесса возможен линейный вклад в ширину линии. Данный вопрос требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения.

3. Заключение

Проведено изучение магнитных и проводящих свойств керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{O}_3$ ($x = 0.075, 0.095, 0.115$) методами ЭПР спектроскопии и удельной проводимости. Установлено, что при $x = 0.095$ в температурной области от 190 до 228 К наблюдается ярко выраженная зависимость удельного сопротивления от магнитного поля. Для образцов с $x = 0.075$ и 0.115 подобного поведения не обнаружено.

В спектрах ЭПР данных соединений во всем температурном диапазоне наблюдается одна линия при $g > 1.995$, обусловленная ионами марганца. Наблюдалось линейное увеличение ширины линии ЭПР с ростом температуры в интервале от 180 до 380 К, тангенс угла наклона температурной зависимости ширины линии ЭПР уменьшается с ростом концентрации стронция. В интегральной интенсивности спектров ЭПР при температурах ниже 170 К имеется дополнительный вклад, обусловленный присутствием в образцах ферромагнитных областей.

Авторы выражают благодарность С.Х. Эстемировой за предоставление данных о фазовом составе экспериментальных образцов и Р.Ф. Мамину, Н.Н. Гарифьянову за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [2] G.-L. Liu, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **64**, 144 414 (2001).
- [3] V.G. Prokhorov, V.A. Komashko, G.G. Kaminsky, Y.P. Lee, Y.H. Hyun, K.K. Yu, J.S. Park, V.L. Svetchnikov. ФНТ **32**, 853 (2006).
- [4] С.Ф. Дубинин, В.Е. Архипов, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко, Н.Н. Лошкарева, Н.И. Солин. ФТТ **45**, 2192 (2003).
- [5] З.Р. Мусаева, Н.А. Выборнов, В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, Л.С. Успенская, С.Х. Язенков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **7**, 66 (2007).
- [6] А.Р. Булатов, Х.Г. Богданова, В.А. Голенищев-Кутузов, Л.В. Елохина, Э.А. Нейфельд, А.В. Королев. ФТТ **52**, 2238 (2010).
- [7] S. Blundell. Magnetism in condensed matter. Oxford University Press, Oxford (2003). 238 p.
- [8] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Phys. Rev. B **51**, 14 103 (1995).
- [9] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura. Nature **373**, 407 (1995).
- [10] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. Phys. Rev. B **53**, R 1689 (1996).

- [11] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.М. Балбашов. ФТТ **42**, 1077 (2000).
- [12] E.V. Sotirova-Haralambeva, X.L. Wang, K.H. Liu, T. Silver, K. Konstantinov, J. Horvat. Sci. Technol. Adv. Mater. **4**, 149 (2003).
- [13] D. Pokorny. Tunelove javy medzi krystalickymi zrnami manganatov. Masarykova Univerzita, Brno (2007). 45 p.
- [14] A. Dubroka, J. Humlicek, M.V. Abrashev, Z.V. Popovic, F. Sapina, A. Cantarero. Phys. Rev. B **73**, 224 401 (2006).
- [15] V.K. Karpasyuk, A.G. Badelin, A.M. Smirnov, V.V. Sorokin, A. Evseeva, E. Doyutova, A.A. Shchepetkin. J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 052 026 (2010).
- [16] Janhavi P. Joshi, S.V. Bhat. J. Magn. Res. **168**, 284 (2004).
- [17] R.F. Mamin, T. Egami, Z. Marton, S.A. Migachev. Phys. Rev. B **75**, 115 129 (2007).
- [18] R. Senis, Ll. Balcells, V. Laukhin, B. Martinez, J. Fontcuberta, L. Pinsard, A. Revcolevschi. J. Appl. Phys. **87**, 5609 (2000).
- [19] А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, В.Д. Травкин, С.П. Лебедев, А. Пименов, А. Лойдл, А.М. Балбашов. Письма в ЖЭТФ **68**, 4, 331 (1998).
- [20] И.В. Яцък, Р.М. Еремина, М.М. Шакирзянов, Я.М. Муковский, Н.-А. Krug von Nidda, A. Loidl. Письма в ЖЭТФ **87**, 8, 517 (2008).
- [21] Р.М. Еремина, И.В. Яцък, Я.М. Муковский, Н.-А. Krug von Nidda, A. Loidl. Письма в ЖЭТФ **85**, 1, 57 (2007).
- [22] 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).
- [23] C. Rettori, D. Rao, J. Singley, D. Kidwell, S.B. Oseroff. Phys. Rev. B **55**, 3083 (1997).