

СВЯЗЬ ГИГАНТСКОЙ ОБЪЕМНОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ С КОЛОССАЛЬНЫМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ И РАЗМЯГЧЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В МАНГАНИТАХ $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Sr}$)

Л. И. Королева, Р. В. Демин, А. В. Козлов, Д. М. Защиринский*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Я. М. Муковский

*Московский институт стали и сплавов
119936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2006 г.

Обнаружена гигантская объемная магнитострикция (ГОМ) в районе температуры Кюри T_C в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, 0.1 \leq x \leq 0.3$) и выше T_C в керамике $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($x = y = 0.15, 0.2$ и $x = 0.2, y = 0.1$), достигавшая в последней системе $6.5 \cdot 10^{-4}$ в магнитном поле 8.2 кЭ. Поведение ГОМ и колоссального магнитосопротивления (КМС) оказалось подобным: они отрицательны, температурная зависимость их абсолютных величин проходит через максимум, и изотермы не испытывают насыщения вплоть до максимальных полей измерения 130 кЭ. В составах $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ГОМ и КМС наблюдались при комнатной температуре: в магнитном поле 8.2 кЭ ГОМ достигает соответственно $2.54 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$, а КМС — 11.6 % и 11.2 %. Оба явления объяснены присутствием в рассматриваемых системах магнитно-двухфазного ферромагнитного-антиферромагнитного состояния, вызванного сильным $s-d$ -обменом. Обнаружено, что в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ag}$) максимальная величина ГОМ зависит от радиуса R_A катиона A: она тем больше, чем больше разность $|R_A - R_{\text{La}^{3+}}|$. Исключение составляет состав с $\text{A} = \text{Ag}$, где картина усложняется из-за дополнительной дефектности. Локальный беспорядок в подрешетке $\text{La}_{1-x}\text{A}_x$, вызванный наличием катионов с разными радиусами, приводит к смещению ионов кислорода и размягчению кристаллической решетки. В $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ag}$) обменные $s-d$ -взаимодействия оказываются сравнимыми с электростатическими взаимодействиями, обеспечивающими существование кристалла, что и приводит к возможности проявления ГОМ.

PACS: 75.50.Pp, 75.80.+q, 75.47.Lx, 75.47.Gk

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксидным соединениям марганца со структурой перовскита связан с колоссальным магнитосопротивлением (КМС), которое наблюдалось в некоторых составах при комнатной температуре. Этот эффект может быть использован в различных сенсорных устройствах. Наши исследования показали, что в системах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2, 0.3$) в районе точки Кю-

ри T_C кроме КМС имеется еще и гигантская объемная магнитострикция (ГОМ) [1–4]. В составах $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ГОМ и КМС наблюдались при комнатной температуре: так, в магнитном поле 8.2 кЭ ГОМ достигает соответственно $2.54 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$, а КМС — 11.6 % и 11.2 %, что делает возможным применение этих материалов в различных магнитомеханических устройствах уже в настоящее время. Кроме того, на базе этих составов можно создать новые устройства, использующие как КМС, так и ГОМ. Поведение КМС и ГОМ в районе T_C оказалось подобным в указанных системах: оба

*E-mail: koroleva@phys.msu.ru

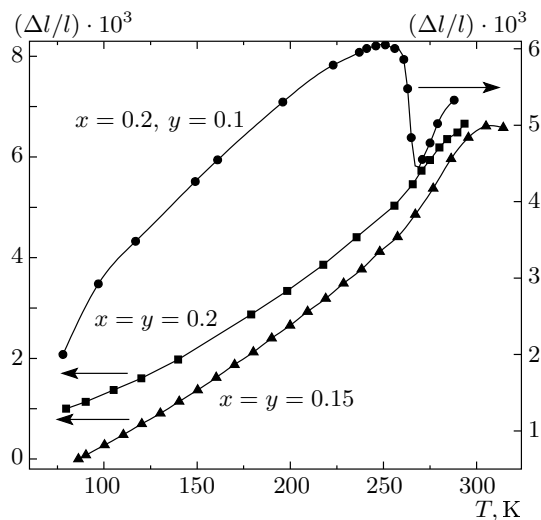


Рис. 1. Температурная зависимость линейного теплового расширения $\Delta l/l$ керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$

отрицательны, их абсолютные величины максимальны вблизи T_C или выше нее, и изотермы не испытывают насыщения в максимальных полях измерения, достигавших 130 кЭ, тогда как насыщение на изотермах намагниченности наблюдалось в полях в несколько килоэрстед. Однако оставалось неясным, всегда ли ГОМ присутствует в КМС-манганитах или нет. При положительном ответе на этот вопрос оба явления, КМС и ГОМ, можно объяснить присутствием в этих материалах магнитно-двухфазного ферро-антиферромагнитного (АФМ) состояния, вызванного сильным $s-d/d-d$ -обменом [5–8]. При этом носители заряда сосредоточены в ферро-магнитной (ФМ) части кристалла, в которой параметры решетки уменьшены. Следует заметить, что понятие температуры Кюри для образца, находящегося в магнитно-двухфазном состоянии, весьма условно: это температура Кюри его ФМ-части.

Однако в традиционных магнитных полупроводниках, таких как EuSe и др., в которых присутствуют магнитно-двухфазное состояние и КМС, явление ГОМ не наблюдается. Вполне вероятно, что это связано с жесткостью их кристаллической решетки. В этом случае обменное $s-d$ -взаимодействие оказывается недостаточным, чтобы преодолеть сопротивление электростатических сил между ионами, обеспечивающих существование кристалла. Вследствие этого необходимо изучать магнитострикцию и магнитосопротивление на более широком круге составов манганитов, различающихся различ-

ной степенью локального беспорядка, размягчающего кристаллическую решетку, и, возможно, связать величину объемной магнитострикции со степенью размягченности кристаллической решетки. С этой целью в данной работе изучены магнитосопротивление и объемная магнитострикция составов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ag}, \text{Ba}$). Различие радиусов ионов $\text{Ca}, \text{Ag}, \text{Ba}$ и Sr позволит выявить влияние локального катионного беспорядка, вызванного разностью радиусов перечисленных ионов и радиуса иона La^{3+} , на величину ГОМ. При этом будут привлечены полученные нами ранее данные по ГОМ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [1, 2] и составов с $x = 0.2, 0.3$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ [3, 4]. Последняя система будет исследована более подробно.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе изучены линейное тепловое расширение, магнитострикция, электросопротивление ρ , магнитосопротивление $\Delta\rho/\rho = (\rho_H - \rho_{H=0})/\rho_{H=0}$ и намагниченность M монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.25$) и керамик $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($x = y = 0.15, 0.2$ и $x = 0.2, y = 0.1$). Монокристаллы получены методом бестигельной зонной плавки [9]. Так как серебро является высокоподвижным компонентом, получение керамик $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ легированием соединения LaMnO_3 серебром не дало положительных результатов. Указанные керамики были получены путем легирования серебром соединения $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ при мягких условиях синтеза. Подробности синтеза керамик $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ описаны в работе [10]. С помощью тензодатчиков были изучены параллельная (λ_{\parallel}) и перпендикулярная (λ_{\perp}) магнитострикция и линейное тепловое расширение $\Delta l/l$. Тензодатчик был приклеен на плоскость, параллельную направлению роста кристалла. Это направление составляло с осью [100] угол в несколько градусов. Точность измерения величины $\Delta l/l$ была не хуже $4 \cdot 10^{-6}$. Для измерения ρ и $\Delta\rho/\rho$ использовался стандартный четырехзондовый метод. Контакты к образцу были приделаны с помощью токопроводящего клея. Для измерения намагниченности был применен вибрационный магнитометр.

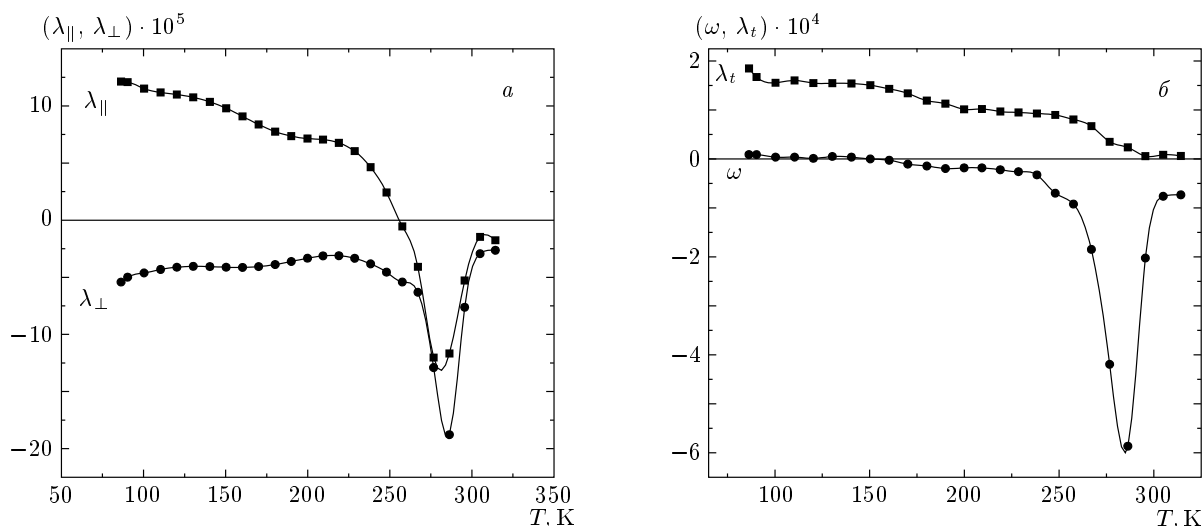


Рис. 2. Температурные зависимости продольной (λ_{\parallel}) и поперечной (λ_{\perp}) магнитострикции (а), а также объемной (ω) и анизотропной (λ_t) магнитострикции (б) в магнитном поле 8.2 кЭ для состава $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$

Составы $\text{La}_{1-x}\text{A}_y\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$). Максимальные значения объемной магнитострикции $|\omega|_{max}$, магнитосопротивления $|\Delta\rho/\rho|_{max}$, удельного электросопротивления ρ_{max} и температур, при которых они наблюдаются ($T_{|\omega|_{max}}, T_{|\Delta\rho/\rho|_{max}}, T_{\rho_{max}}$)

Состав	$ \omega _{max},$ $H = 8.2 \text{ кЭ}$	$T_{ \omega _{max}}, \text{ К}$	$ \Delta\rho/\rho _{max}, \%$ $H = 8.2 \text{ кЭ}$	$T_{ \Delta\rho/\rho _{max}}, \text{ К}$	$\rho_{max},$ Ом·м	$T_{\rho_{max}},$ К	$T_C, \text{ К}$
A = Ag							
$x = 0.2, y = 0.1$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	267	34.0	259	1.1	268	198
$x = y = 0.15$	$6 \cdot 10^{-4}$	285	11.6	296	4.7	306	191
$x = y = 0.2$	$5.33 \cdot 10^{-4}$	275	14.2	285	2.2	303	194
A = Ca							
$x = y = 0.15$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	131	18.5	145	0.08	170	155
$x = y = 0.2$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	170	13.4	180	0.1	187	180
$x = y = 0.3$	$8 \cdot 10^{-5}$	180	7.5	190	0.005	215	205
A = Ba							
$x = y = 0.15$	$4.15 \cdot 10^{-4}$	198	25.4	202	0.25	216	228
$x = y = 0.2$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	247	24.2	236	10^{-3}	250	251
$x = y = 0.25$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	245	42.0	245	10^{-2}	246	250
$x = y = 0.3$	$4 \cdot 10^{-4}$	312	22.7	317	$2 \cdot 10^{-3}$	332	316
A = Sr							
$x = y = 0.1$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	134	14.8	134	10^4	150	145
$x = y = 0.15$	$0.82 \cdot 10^{-4}$	230	10.5	210	6	232	230
$x = y = 0.3$	$0.59 \cdot 10^{-4}$	364	4.1	355	$4 \cdot 10^{-2}$	385	371

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Система $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($x = y = 0.15$, 0.2 и $x = 0.2$, $y = 0.1$)

В таблице представлены температуры Кюри всех указанных в заголовке п. 3.1 составов, полученные экстраполяцией наиболее крутой части кривой $M(T)$, измеренной в магнитном поле 1.4 кЭ, до ее пересечения с осью T . На рис. 1 показана температурная зависимость величины $\Delta l/l$ для указанных составов. Видно, что в области температур, захватывающих температуру Кюри T_C , наблюдается дополнительный, по сравнению с линейным по T , вклад в тепловое расширение (excess thermal expansion). В немагнитных материалах зависимость $\Delta l/l$ обычно подчиняется закону Грюнайзена, близкому к линейному по T . На рис. 2а показаны кривые $\lambda_{\parallel}(T)$ и $\lambda_{\perp}(T)$ в магнитном поле 8.2 кЭ для состава с $x = y = 0.15$. Из экспериментальных значений λ_{\parallel} и λ_{\perp} были вычислены анизотропная магнитострикция $\lambda_t = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ и объемная магнитострикция $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ (рис. 2б). На рис. 3а показаны зависимости $\omega(T)$ в некоторых полях для состава с $x = y = 0.15$. Как видно из этого рисунка, объемная магнитострикция отрицательна и ее абсолютная величина достигает максимума при температуре $T_{|\omega|_{max}} = 285$ К, которая превышает $T_C = 191$ К. При дальнейшем нагревании величина $|\omega|$ быстро убывает. Максимальное значение $|\omega|$ при $H = 8.2$ кЭ равно $6 \cdot 10^{-4}$. В таком же поле при комнатной температуре ($T = 300$ К) $|\omega| \approx 2 \cdot 10^{-4}$; это гигантские значения объемной магнитострикции, что важно для практических применений. На рис. 4а показаны изотермы объемной магнитострикции $\omega(H)$ при некоторых температурах вблизи $T_{|\omega|_{max}}$. Видно, что кривые $\omega(H)$ далеки от насыщения вплоть до максимальных полей измерения $H = 8.2$ кЭ. Зависимости $\omega(T)$ и $\omega(H)$ для двух других составов похожи на приведенные на рис. 3а и 4а для состава с $x = y = 0.15$.

На рис. 5 приводятся кривые температурной зависимости удельного электросопротивления данной системы. Как видно из рисунка, кривые $\rho(T)$ проходят через максимум. Температуры $T_{\rho_{max}}$ этих максимумов и величины ρ в максимуме приводятся в таблице. Из таблицы видно, что $T_{\rho_{max}} > T_C$. При $T \leq T_{\rho_{max}}$ величина ρ увеличивается с ростом T , что свидетельствует о металлическом типе проводимости в этой температурной области. На рис. 3б и 4б приводятся кривые зависимостей $\Delta\rho/\rho$ от температуры и магнитного поля H для состава с $x = y = 0.15$, которые характерны и для

двух оставшихся составов с серебром. Из этих рисунков видно, что магнитосопротивление отрицательно и его абсолютная величина максимальна при температуре $T_{|\Delta\rho/\rho|_{max}}$, которая, как видно из таблицы, немного ниже $T_{\rho_{max}}$, что характерно для магнитных полупроводников [11]. В максимуме величина $|\Delta\rho/\rho|$ достигает колоссальной величины: 11.6% для состава с $x = y = 0.15$, 14.2% для состава с $x = y = 0.2$ и 34% для состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ при $H = 8.2$ кЭ. Следует указать, что магнитосопротивление двух первых составов при комнатной температуре (300 К) очень велико: соответственно 11.2% и 9.6% при $H = 8.2$ кЭ. Максимальные значения $|\omega|$, ρ и $|\Delta\rho/\rho|$ и температуры, при которых они наблюдаются, представлены в таблице для составов, указанных в заголовке п. 3.1. Следует заметить, что изотермы магнитосопротивления и объемной магнитострикции в окрестностях соответственно $T_{|\Delta\rho/\rho|_{max}}$ и $T_{|\omega|_{max}}$ не испытывают насыщения вплоть до максимальных полей измерения $H = 8.2$ кЭ и имеют плавный характер (рис. 4), так что в более сильных полях ожидаются еще большие значения магнитосопротивления и объемной магнитострикции.

3.2. Система $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$)

На рис. 5б и 6 показаны температурные зависимости величин ρ и $\Delta l/l$ для всех составов, перечисленных в подзаголовке. Из рис. 5б видно, что кривые зависимости $\rho(T)$ проходят через максимумы в районе точки Кюри и при $T < T_C$ составы с $x = 0.2, 0.25, 0.3$ имеют проводимость металлического типа, а состав с $x = 0.15$ — полупроводникового. Как видно из рис. 6, у всех составов при $T < T_C$ тепловое расширение линейно возрастает с температурой, что вызвано фоновым ангармоническим вкладом. Наклон линии $(\Delta l/l)(T)$ значительно возрастает в окрестности T_C , что указывает на дополнительный вклад в тепловое расширение. Температурный гистерезис $(\Delta l/l)(T)$, имеющий место для составов с $x = 0.20, 0.25$ при $T < T_C$, по-видимому, связан со структурным фазовым переходом от орторомбической фазы к ромбоэдрической фазе, наблюдавшимся для состава с $x = 0.2$ [12]. В качестве примера рассмотрим поведение величин ω и $\Delta\rho/\rho$ в зависимости от T и H для монокристалла $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, которое характерно для всех составов, перечисленных в подзаголовке. На рис. 7 показаны температурные зависимости величин ω и $\Delta\rho/\rho$, на рис. 8 — изотермы ω и $\Delta\rho/\rho$ в районе T_C . Из рис. 7 видно, что зависимости $\omega(T)$ и $(\Delta\rho/\rho)(T)$ вблизи T_C проходят через мини-

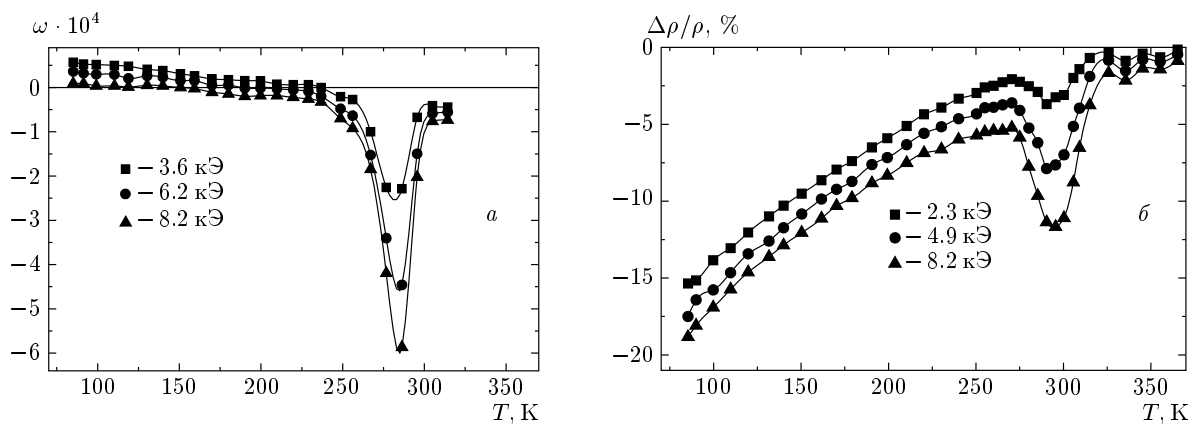


Рис. 3. Температурные зависимости объемной магнитострикции ω (а) и магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ (б) в различных магнитных полях для состава $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$

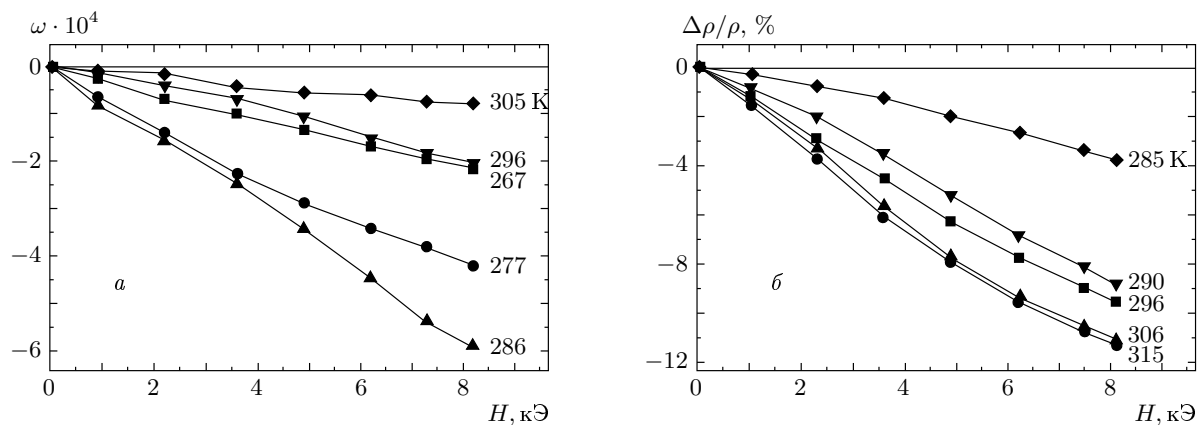


Рис. 4. Изотермы объемной магнитострикции (а) и магнитосопротивления (б) в районе температуры максимума на кривых $\omega(T)$ и $(\Delta\rho/\rho)(T)$ для состава $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$

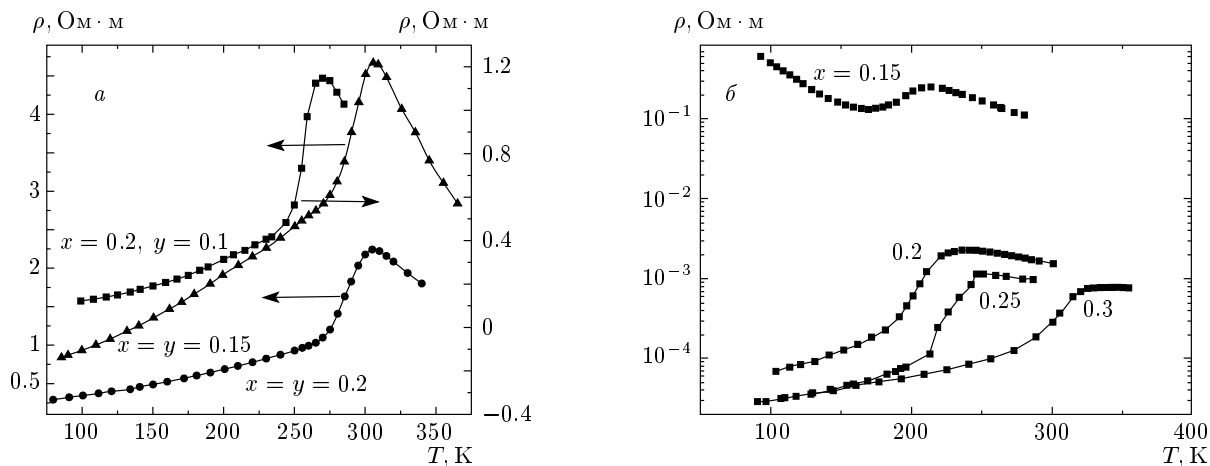


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ (а) и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (б)

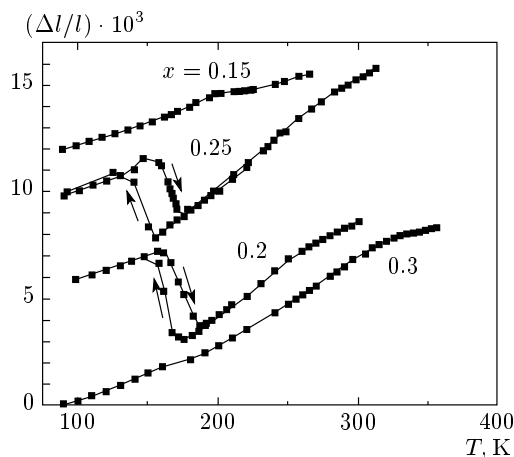


Рис. 6. Температурная зависимость линейного теплового расширения $\Delta l/l$ системы монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$

мум и в минимуме величины $|\omega|$ и $|\Delta\rho/\rho|$ достигают гигантских значений: $|\omega| = 4 \cdot 10^{-4}$ и $|\Delta\rho/\rho| = 22.7\%$ в магнитном поле 8.2 кЭ. В том же магнитном поле при комнатной температуре $|\omega| = 2.54 \cdot 10^{-4}$ и $|\Delta\rho/\rho| = 11.6\%$. Такое гигантское значение объемной магнитострикции важно для практических применений в магнитомеханических устройствах. Следует указать, что в максимальных полях измерения, равных 8.2 кЭ, кривые $\omega(H)$ и $(\Delta\rho/\rho)(H)$ далеки от насыщения, как видно из рис. 8. В то же время изотермы намагниченности при $T < T_c$ испытывают насыщение в магнитных полях в несколько килоэвстед. В таблице для рассматриваемой системы представлены величины $|\omega|_{max}$, ρ_{max} , $|\Delta\rho/\rho|_{max}$, $T_{|\omega|_{max}}$, $T_{\rho_{max}}$ и $T_{|\Delta\rho/\rho|_{max}}$, а также температуры Кюри.

3.3. Системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.2, 0.3$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = y = 0.1, 0.15, 0.3$)

Магнитосопротивление систем $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ изучено многими авторами (см. обзоры [6, 7] и монографии [11, 13]). В этих системах наблюдалось явление КМС вблизи T_c , которое заключалось в подавлении максимума на кривой $\rho(T)$. Нами изучены тепловое расширение и магнитострикция монокристаллических образцов указанных систем. Как и в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, в них наблюдалось излишнее, по сравнению с линейным по температуре, тепловое расширение в районе T_c . В той же температурной области наблюдалась отрицательная ГОМ. На рис. 9 показаны температурные зависимости объемной магнитострикции для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Отличитель-

ной чертой системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ является сильная зависимость ω_{max} от x : чем больше x , тем меньше величина ω_{max} . Как видно из рис. 9б и таблицы, $|\omega|_{max}$ для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.3$ различаются примерно в семь раз. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ величины $|\omega|_{max}$ являются наименьшими для исследованных в данной работе составов (см. рис. 9б и таблицу). В обеих системах изотермы магнитострикции не испытывают насыщения вплоть до максимальных полей измерения. В составе с $x = 0.15$ объемная магнитострикция была исследована в магнитных полях до 130 кЭ [2]. На рис. 10 приводятся изотермы магнитострикции вблизи температуры Кюри. Видно, что ω монотонно возрастает с ростом H и при $H = 130$ кЭ примерно на порядок выше, чем при $H = 8.2$ кЭ, при этом насыщение на кривой $\omega(H)$ еще не достигнуто. В то же время намагниченность при $T < T_c$ насыщается в полях в несколько килоэвстед.

Как следует из сказанного в разд. 3 и как показано на рис. 3, 4, 7, 8, поведение объемной магнитострикции и магнитосопротивления в зависимости от T и H подобно во всех исследованных в данной работе составах.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные в разд. 3 свойства систем $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ag}$) можно объяснить присутствием в них магнитно-двухфазного ФМ–АФМ-состояния, вызванного сильным $s-d/d-d$ -обменом [5–8, 13]. В таком магнитно-двухфазном состоянии носители заряда сосредоточены в ФМ-части кристалла и отсутствуют в АФМ-части. Это состояние может быть как изолирующим при небольшом уровне легирования, так и проводящим при большем. Так как в системах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) зависимость $\rho(T)$ для составов с $x = 0.1$ и $x = 0.15$ при $T < T_c$ имеет полупроводниковый тип проводимости, а для составов с $0.2 \leq x \leq 0.3$ — металлический (рис. 5б), можно предположить, что магнитно-двухфазное состояние является изолирующим при $x = 0.1, 0.15$ и проводящим при $0.2 \leq x \leq 0.3$. В системе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ все составы, исследованные в данной работе, при $T < T_c$ имеют металлический тип проводимости (рис. 5), и здесь можно предположить существование в них проводящего магнитно-двухфазного состояния. Различие типов проводимости для составов с $x = 0.15$ в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$

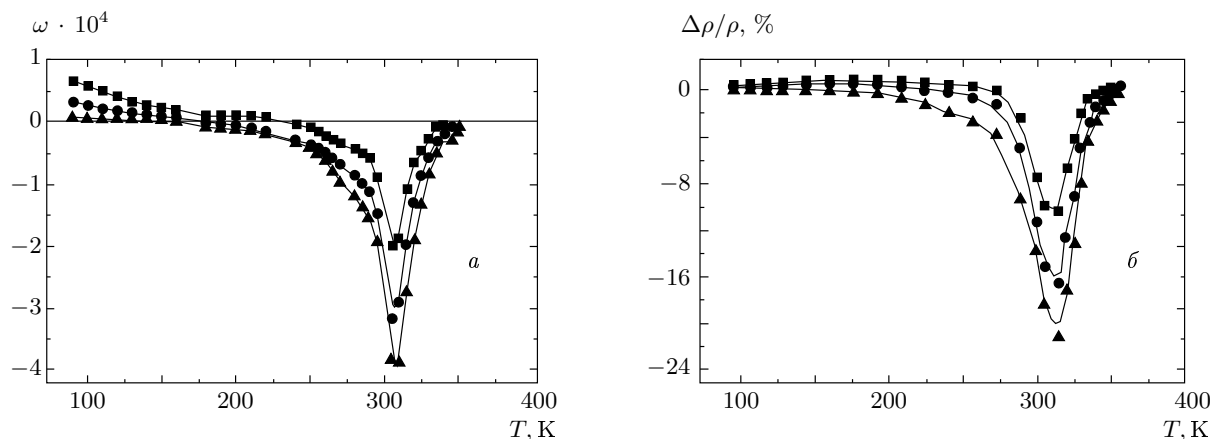


Рис. 7. Температурные зависимости объемной магнитоэлектрики (а) и магнитосопротивления (б) для состава $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ в различных магнитных полях: $H = 3.6$ кЭ (■), 6.2 кЭ (●), 8.2 кЭ (▲)

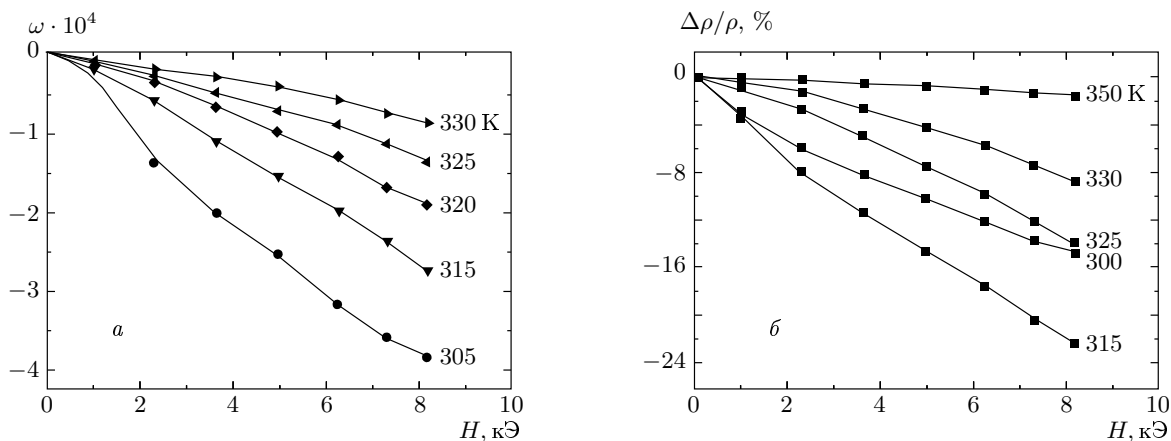


Рис. 8. Изотермы объемной магнитоэлектрики (а) и магнитосопротивления (б) в районе температуры Кюри на кривых $\omega(T)$ и $(\Delta\rho/\rho)(T)$ для состава $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$

объясняется более высоким уровнем легирования в последнем. Это связано с условиями приготовления $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ путем легирования серебром состава $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$. Добавление серебра в $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ в количестве y закрывает y вакансий и создает в нем y двухзарядных акцепторов, так что в целом соединение $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$) является легированным АФМ-полупроводником, содержащим y двухзарядных акцепторных ионов Ag^{1+} и $x - y$ дефектов — вакансий La^{3+} . В составах с $x = y$ для сохранения электронейтральности кристалла на один введенный ион Ag^{1+} приходится два иона Mn^{4+} , тогда как на один введенный двухвалентный ион (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) — один ион Mn^{4+} , т.е. при одном и том же значении x ионов Mn^{4+} в два

раза больше в соединении LaMnO_3 , легированном Ag^{1+} , чем в этом соединении, легированном Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Этим объясняется металлический тип проводимости в $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ в отличие от составов $\text{La}_{0.85}\text{A}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), в которых тип проводимости полупроводниковый. При $y < x$ дефектность еще выше.

Объясняется КМС следующим образом. Для проводящего магнитно-двухфазного состояния характерно резкое возрастание ρ в районе T_C . Здесь имеются два механизма, по которым примесно-магнитное взаимодействие влияет на сопротивление: рассеяние носителей заряда, уменьшающее их подвижность, и образование хвоста их зоны «проводимости», состоящего из локализованных

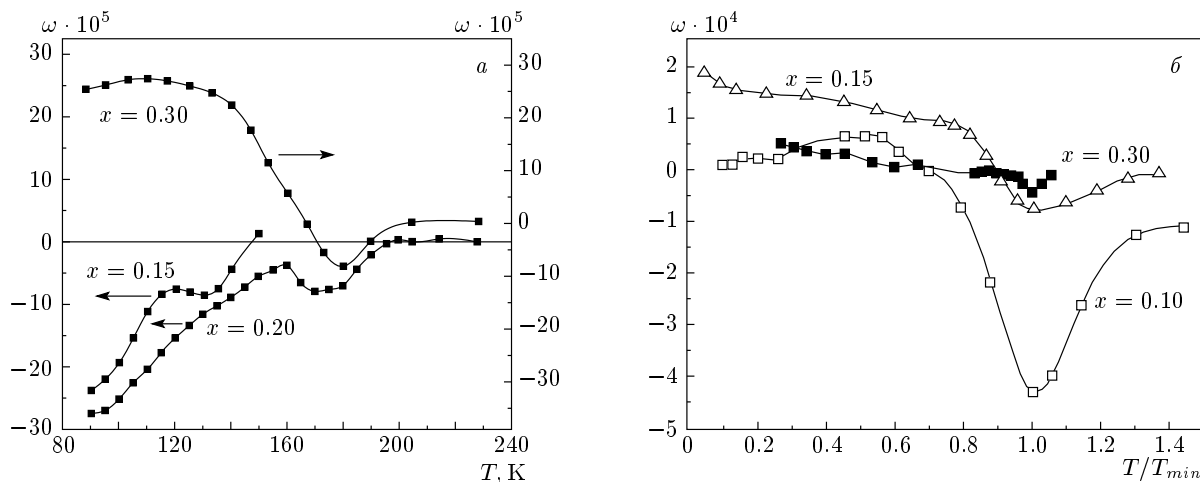


Рис. 9. Температурные зависимости объемной магнитострикции для монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (а) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (б), T_{min} — температура минимума на кривой $\omega(T)$

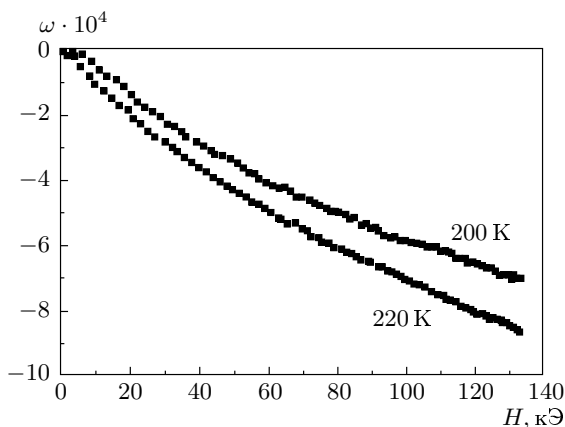


Рис. 10. Изотермы объемной магнитострикции в $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$

состояний. В районе T_C резко уменьшается подвижность носителей заряда и они частично локализуются в хвосте зоны, что и объясняет максимум на кривой $\rho(T)$ вблизи T_C . Под действием магнитного поля происходят делокализация носителей заряда из хвостов зоны и увеличение их подвижности, что и приводит к КМС. В случае существования изолирующего магнитно-двухфазного состояния в образце внешнее магнитное поле увеличивает радиусы ФМ-капель, что облегчает туннелирование носителей заряда между ФМ-каплями. Кроме того, магнитные моменты ФМ-капель упорядочиваются внешним полем, что также облегчает туннелирование носителей заряда. И, наконец,

внешнее магнитное поле имеет тенденцию разрушать ФМ-капли, увеличивая энергию дырок внутри капель и тем самым облегчая их переход в делокализованное состояние [6].

В настоящее время неясно, как происходит термическое разрушение магнитно-двухфазного состояния, разрушается ли сначала АФМ-фаза при температуре Нееля T_N , а затем при более высокой температуре ФМ-фаза или наоборот. В работах Нагаева указывалось, что в образце, находящемся в магнитно-двухфазном состоянии, T_N и T_C близки по величине [13]. Как указано в п. 3.1, в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ температуры $T_{|\omega|_{max}}$, $T_{\rho_{max}}$ и $T_{|\Delta\rho/\rho|_{max}}$ на несколько десятков градусов превышают температуру Кюри, тогда как в остальных обсуждавшихся в данной работе системах это различие много меньше. По-видимому, это связано с существованием при $T > T_C$ в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ближнего ФМ-порядка, вызванного сильным $s-d$ -обменом, т.е. ФМ-каплями (в которых сосредоточены носители заряда), располагающимися в парамагнитной матрице. Такое магнитно-двухфазное состояние в манганитах обсуждалось в работах [7, 11, 14–18].

Как следует из сказанного в разд. 3 и показано на рис. 3, 4, 7, 8, объемная магнитострикция и магнитосопротивление в составах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) при температурах, близких к T_C ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) или превышающих ее ($A = \text{Ag}$), ведут себя подобным образом: значения ω и $\Delta\rho/\rho$ отрицательны, их абсолютные величины проходят через максимум, в котором достигают гигантских величин, и

изотермы не испытывают насыщения вплоть до максимальных полей 130 кЭ, тогда как насыщение на изотермах намагниченности наблюдалось в полях в несколько килоэрстед при $T < T_C$. Поэтому можно предположить, что природа этих явлений одна и та же. Как указывалось выше в данном разделе, КМС объясняется наличием магнитно-двухфазного состояния, вызванного сильным s - d -обменом. В работе [8] показано, что в магнитных полупроводниках, в которых существует такое состояние, параметры решетки в его ФМ-части уменьшены [8]. Это связано с тем, что в ФМ-части кристалла расстояние между примесным ионом и его ближайшими соседями — магнитными ионами — уменьшается из-за экранирования новым распределением заряда, при котором происходит уменьшение энергии ФМ-части кристалла вследствие увеличения перекрытия между оболочками валентного электрона примеси и d -оболочками ближайших магнитных ионов. Нагаев показал [4], что объем ФМ-части образца, находящегося в магнитно-двухфазном состоянии, увеличивается при наложении магнитного поля. В районе T_C это состояние разрушается под действием нагревания, при этом должно наблюдаться расширение образца в целом. Как видно из рис. 1 и 6, при $T \ll T_C$ величина $\Delta l/l$ линейно растет с температурой, что связано с фоннным ангармоническим вкладом. В области температур, включающей T_C , рост $\Delta l/l$ с увеличением температуры происходит с большей скоростью, что можно отнести за счет дополнительного вклада в $\Delta l/l$, вызванного разрушением магнитно-двухфазного состояния в кристалле. При более высоких температурах этот рост замедляется, что очевидно обусловлено тем, что разрушение уже закончено. ГОМ заключается в подавлении магнитным полем этого дополнительного вклада в тепловое расширение. В области температур выше T_C включение внешнего магнитного поля увеличивает степень ФМ-порядка вблизи примесей сильнее, чем в среднем по кристаллу, так как его действие усиливается s - d -обменом. Другими словами, магнитное поле восстанавливает в образце магнитно-двухфазное состояние, разрушенное нагреванием, и присущее ему сжатие решетки, что и является причиной возникновения ГОМ в районе T_C (рис. 3а, 4а, 7а, 8а, 9, 10). Однако указанный выше процесс восстановления магнитно-двухфазного состояния магнитным полем имеет место только в ограниченном температурном интервале вблизи T_C , поэтому кривые $|\omega|(T)$ имеют резкий максимум вблизи или выше T_C и быстро убывают с дальнейшим повышением температуры.

Следует указать, что ГОМ не наблюдается в традиционных магнитных полупроводниках, таких как EuSe и др., в которых решетка более жесткая, чем в манганитах. Очевидно, ГОМ, определяемая s - d -обменом, проявляется лишь в размягченной кристаллической решетке, где обменное s - d -взаимодействие сравнимо с электростатическими взаимодействиями, обеспечивающими существование кристалла. Размягченность решетки в манганитах проявляется в зависимости типа решетки от T , H и уровня легирования [11]. Так, в кристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) обнаружена структурная неустойчивость, проявляющаяся в виде фазовых переходов от орторомбической фазы к ромбоэдрической, при этом температура перехода T_s зависит от x [19, 20]. Различие упругих энергий в этих фазах очень мало по оценкам, проведенным в работе [21] для состава $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$, для которого $T_s = 285$ К и $T_C = 280$ К. Магнитное поле порядка нескольких тесла переводит этот состав из орторомбической фазы в ромбоэдрическую [19]. Используя резонансную ультразвуковую спектроскопию, авторы работы [21] определили модули упругости этого материала и из них подсчитали энергию деформации

$$\frac{\Delta E}{k} = \frac{VK}{2k(\Delta V/V)^2} = 5 \text{ К}, \quad (1)$$

требуемую для перевода ромбоэдрической фазы в орторомбическую. Здесь K — объемный модуль упругости, $\Delta V/V = 0.0026$ — относительное изменение объема элементарной ячейки при переходе от ромбоэдрической ячейки при 290 К к орторомбической ячейке при 280 К, полученное в работе [22]. Авторы работы [21] также наблюдали особенности на температурной зависимости модулей сдвига c_{44} и $c_{11} - c_{12}$ в области $T_s \leq T \leq T_C$: минимум на кривой $c_{44}(T)$ и ступеньку на кривой $(c_{11} - c_{12})(T)$. Следовательно, магнитное поле в несколько тесла способно деформировать орторомбическую фазу и перевести ее в ромбоэдрическую.

Известно, что ультразвуковые измерения являются очень чувствительным методом исследования всех видов фазовых переходов, в том числе магнитных и структурных. Обычно вблизи фазовых переходов наблюдается уменьшение скорости звука, что эквивалентно уменьшению упругих констант, вызванному ослаблением некоторых силовых констант, в частности, размягчением фоннных мод. Так, в работах [23, 24] в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при изучении распространения в ней ультразвука в составе с $x = 0.33$ были обнаружены минимум скорости ульт-

тразвука, $\Delta v/v \approx 4\%$ (т. е. существенное уменьшение $\Delta v/v$) и максимум затухания вблизи T_C . Объемный модуль упругости B , вычисленный из соотношения

$$B = \rho \left(v_l^2 - \frac{4}{3} v_{tr}^2 \right), \quad (2)$$

где ρ — плотность образца, v_l и v_{tr} — продольная и поперечная скорости звука, имеет минимум при $T = T_C$ и далее возрастает примерно на 8% в ФМ-области.

Изучение ИК-спектров соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, x \leq 0.3$) показало их существенную перестройку с увеличением x и изменением температуры. ИК-спектр нелегированного соединения LaMnO_3 состоит из 11 линий [25]. Из них наибольшей интенсивностью обладают следующие зоны: ниже 330 см^{-1} — возникающие от колебаний La-катионов и поворотов октаэдров MnO_6 ; выше 400 см^{-1} — происходящие от вибраций, изменяющих угол Mn–O–Mn (изгибающие моды); в районе 600 см^{-1} — связанные с колебаниями длины связи Mn–O (растягивающие моды). С увеличением уровня легирования во всех трех зонах наблюдается «размягчение» мод, а для состава $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ эти зоны практически исчезают [25–28]. Исследование температурной зависимости частот указанных мод для составов с $x \leq 0.14$, $\text{A} = \text{Sr}$ показало [27], что когда температура опускается ниже точки Кюри или температуры Нееля, наблюдается размягчение изгибной и растягивающей мод (при слабом легировании). Так, для изгибной моды при понижении температуры от T_C до 5 К уменьшение частоты достигает 7 см^{-1} для состава с наибольшим $x = 0.14$, тогда как для растягивающей (дышащей) моды это смещение достигает гигантской величины 30 см^{-1} для составов с $x = 0.125$ и $x = 0.14$. Наложение магнитного поля в 3 Тл на образец с $x = 0.125$ смещает начало размягчения мод к более высокой температуре, при этом размягчение усиливается между 110 и 240 К и ниже 50 К оно насыщается. Приведенные выше данные свидетельствуют о размягчении модулей упругости решетки в указанных соединениях, что приводит к структурной неустойчивости и размягчению кристаллической решетки, что делает возможным проявление в них ГОМ.

Оказалось, что в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) максимальная величина $|\omega|_{max}$ зависит от радиуса R_A катиона A: она тем больше, чем больше разность $|R_A - R_{\text{La}^{3+}}|$ ($R_{\text{La}^{3+}} = 0.136 \text{ нм}$). Так, при $H = 8.2 \text{ кЭ}$ имеем $|\omega|_{max} = 4.8 \cdot 10^{-4}$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.161 \text{ нм}$), $4.1 \cdot 10^{-4}$ в

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($R_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144 \text{ нм}$) и $8.6 \cdot 10^{-5}$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 0.134 \text{ нм}$). Рост $|\omega|_{max}$ с ростом разности $|R_A - R_{\text{La}^{3+}}|$, вероятно, связан с размягчением кристаллической решетки, вызванным флуктуациями величины радиусов катионов A и La^{3+} , которые принято характеризовать параметром беспорядка

$$\sigma^2 = \sum_i x_i r_i^2 - \langle r \rangle^2, \quad (3)$$

где x_i и r_i — соответственно концентрация и радиус i -го катиона и $\langle r \rangle$ — средний радиус в подрешетке. Так, величины σ^2 в составах с $|\omega|_{max}$ следующие: $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^2$ ($\text{A} = \text{Ba}$), $6 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$ ($\text{A} = \text{Sr}$) и $6 \cdot 10^{-8} \text{ нм}^2$ ($\text{A} = \text{Ca}$). Хотя в керамике $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ величина $\sigma^2 = 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ нм}^2$ ($R_{\text{Ag}^{+1}} = 0.142 \text{ нм}$) меньше, чем в $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в ней наблюдается наибольшее среди составов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ag}$) значение $|\omega|_{max} = 6.5 \cdot 10^{-4}$. Здесь следует иметь в виду, что приготовление $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ возможно только путем легирования соединения $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ серебром при мягких условиях синтеза [10]. Очевидно, при расчете σ^2 не учтены другие дефекты решетки, которые также размягчают решетку. Разупорядочение в подрешетке $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x$ приводит к смещению кислородных атомов, как показано на рис. 1 работы [29], что и вызывает размягчение кристаллической решетки.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 1997 г. нами была обнаружена гигантская объемная магнитострикция вблизи точки Кюри в монокристалле $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [1]. Зависимость ее от температуры и магнитного поля была подобна аналогичной зависимости колоссального магнитосопротивления. Нами было сделано предположение, что оба явления, ГОМ и КМС, объясняются присутствием в этом составе магнитно-двухфазного ФМ–АФМ-состояния, вызванного сильным s – d -обменом. Еще в 1955 г. Воллан и Кёхлер на основе данных нейтронной дифракции предположили существование магнитно-двухфазного ФМ–АФМ-состояния в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [30]. В настоящее время существование магнитно-двухфазного состояния в манганитах экспериментально подтверждено с помощью различных методов исследования: сканирующей электронной микроскопии, эффекта Мессбауэра, рассеяния нейтронов, прецессии и релаксации положительных мюонов и др. Часть этих работ описана в монографиях [11, 15] и обзоре [7]. Наши

дальнейшие исследования систем монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [14], $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (составы с $x = 0.2, 0.3$) [3, 4] и керамики $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [31], $(\text{TbNd})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ и $(\text{EuNd})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [32], $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ [33] показали, что в этих составах явление ГОМ сопровождается КМС.

В настоящей работе приведены данные наших последних исследований систем монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$, в которых, так же как в перечисленных выше составах, обнаружено подобное поведение ГОМ и КМС в зависимости от T и H . Так что с большой долей вероятности можно утверждать, что ГОМ является универсальным свойством манганитов, обладающих КМС.

До выполнения настоящей работы оставалось неясным, почему ГОМ присуща манганитам и отсутствует в традиционных магнитных полупроводниках, таких как EuSe и др. Наши исследования ГОМ в $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) показали, что максимальная величина ГОМ для каждой из трех систем зависит от радиуса R_A катиона A : она тем больше, чем больше разность $|R_A - R_{\text{La}^{3+}}|$, или, что то же самое, от степени катионного беспорядка σ^2 в подрешетке $\text{La}_{1-x}\text{A}_x$ (см. формулу (3)). Наличие катионов разного радиуса в этой подрешетке смещает ионы кислорода и тем самым размягчает кристаллическую решетку. Очевидно, эффект ГОМ возможен лишь в мягкой кристаллической решетке, где обменные s - d -взаимодействия оказываются сравнимыми с электростатическими взаимодействиями, обеспечивающими существование кристалла. О размягченности кристаллической решетки в манганитах свидетельствует зависимость типа кристаллической решетки от состава, температуры и магнитного поля. В статье приводятся данные других работ по исследованию акустических свойств и ИК-спектров манганитов, убедительно свидетельствующие о размягчении в них кристаллической решетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-81050). Мы благодарны А. М. Балбашову, О. Ю. Горбенко, А. Р. Каулю и О. В. Мельникову за приготовление и анализ монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ и керамики $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Demin, L. I. Koroleva, and A. M. Balbashov, Phys. Lett. A **231**, 279 (1997).

2. Р. В. Демин, Л. И. Королева, Р. Шимчак, Г. Шимчак, Письма в ЖЭТФ **75**, 402 (2002).
3. R. V. Demin, L. I. Koroleva, and Ya. A. Mukovskii, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 221 (2005).
4. R. V. Demin, L. I. Koroleva, R. V. Privezentsev, and N. A. Kozlovskaya, Phys. Lett. A **325**, 325 (2004).
5. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
6. Э. Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996); E. L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
7. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
8. A. Yanase and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 1025 (1968).
9. D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Arsenov, and Ya. Mukovskii, J. Cryst. Growth **198/199**, 511 (1999).
10. J. Yu. Gorbenko, O. V. Melnikov, A. R. Kaul et al., Mat. Sci. Eng. B **116**, 64 (2005).
11. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во МГУ, Москва (2003).
12. В. Е. Архипов, В. С. Гавико, К. М. Демчук и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 169 (2000).
13. E. L. Nagaev, *Colossal Magnetoresistance and Phase Separation in Magnetic Semiconductors*, Imperial College Press, UK (2002).
14. А. И. Абрамович, Р. В. Демин, Л. И. Королева и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 404 (1999).
15. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer, Berlin (2003).
16. S. I. Yuan, C. S. Xiong, Z. Y. Li et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 173 (2002).
17. M. Fath, S. Freisem, and A. A. Menovsky, Science **285**, 1540 (1999).
18. H. J. Ju, Y. S. Nam, J. E. Lee, and H. S. Shin, J. Magn. Magn. Mat. **219**, 1 (2000).
19. A. Urishibara, Y. Morimoto, T. Arima et al., Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
20. V. E. Arkhipov, N. G. Bebenin, V. P. Dyakina et al., Phys. Rev. B **61**, 11229 (2000).
21. T. V. Darling, A. Migliori, E. J. Moshopoulou et al., Phys. Rev. B **57**, 5093 (1998).

22. A. Asamitsu, Y. Morimoto, Y. Tomioka et al., *Nature* **373**, 407 (1995).
23. R. K. Zheng, C. F. Zhu, J. Q. Xie, and X. G. Li, *Phys. Rev. B* **63**, 024427 (2001).
24. Ch. Zhu, R. Zheng, J. Su, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3504 (1999).
25. F. Mayr, C. Hartinger, M. Paraskevopoulos et al., *Phys. Rev. B* **62**, 15673 (2000).
26. E. Liarokapis, Th. Leventouri, D. Lampakis et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12758 (1999).
27. K.-Y. Choi, P. Lemmens, T. Sahaoui et al., *Phys. Rev. B* **71**, 174402 (2005).
28. F. Mayr, Ch. Hartinger, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **72**, 024425 (2005).
29. L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **58**, 2426 (1998).
30. E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
31. А. И. Абрамович, О. Ю. Горбенко, А. Р. Кауль и др., *ЖЭТФ* **126**, 820 (2004).
32. A. Abramovich, L. Koroleva, A. Michurin et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **242–245**, 648 (2002).
33. А. И. Абрамович, Л. И. Королева, А. В. Мичурин, *ЖЭТФ* **122**, 1063 (2002).