

05,11

Структура, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

© А.В. Пащенко^{1,2}, В.П. Пащенко^{1,3}, А.Г. Сильчева⁴, В.К. Прокопенко¹, А.А. Шемяков¹, Ю.Ф. Ревенко¹, В.П. Комаров³, С.В. Горбань²

¹ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

² Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Донецк, Украина

³ Донецкий научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина

⁴ Луганский национальный университет им. Тараса Шевченко, Луганск, Украина

E-mail: alpash@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2010 г.)

Рентгеновским, резистивным, магнитными (χ_{ac} , ЯМР ^{55}Mn) методами исследовали структуру и свойства лантан-стронциевых манганитперовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y = 0-0.3$), спеченных при 1430°C . Параметр ромбоэдрически искаженной ($R\bar{3}c$) перовскитной структуры уменьшается с ростом y . Реальная перовскитная структура содержит точечные (анионные, катионные вакансии) и наноструктурные дефекты кластерного типа.

Анализ асимметрично уширенных спектров ЯМР ^{55}Mn подтвердил высокочастотный электронно-дырочный обмен $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и локальную неоднородность их окружения другими ионами и дефектами точечного и кластерного типа.

Повышение содержания Cr приводит к увеличению удельного сопротивления и магниторезистивного эффекта, уменьшению температур фазовых переходов металл-полупроводник T_{ms} и ферромагнетик-парамагнетик T_c вследствие нарушения обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ ионами хрома, вакансиями и кластерами. Введение Cr уменьшает ферромагнитную составляющую и увеличивает энергию активации. Магниторезистивный эффект вблизи T_{ms} и T_c обусловлен рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях решетки, а низкотемпературный — туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах.

1. Введение

Среди многочисленных редкоземельных манганитов и кобальтитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного эффекта [1–4] наиболее перспективны допированные Sr [5–7] манганит-лантановые перовскиты, содержащие сверхстехиометрический марганец, который образует наноструктурные кластеры [8,9]. Для таких манганитперовскитов характерны самые высокие температуры (360–370 К) фазовых переходов металл-полупроводник T_{ms} и ферромагнетик-парамагнетик T_c , вблизи которых наблюдается эффект. Сверхстехиометрический марганец, образующий наноструктурные кластеры, повышает магниторезистивный эффект [10,11] без снижения температуры его проявления, что имеет важное практическое значение [12,13].

Большинство исследований выполнены на манганитперовскитах без сверхстехиометрического марганца, допированных в A -подрешетке и B -подрешетке ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} [14–17] и Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr [18–21] соответственно. Недостаточное количество работ посвящено исследованиям допированных в A -подрешетке манганит-лантановых перовскитов со

сверхстехиометрическим марганцем, в которых Mn замещен в B -позициях ионами переходных металлов Fe, Co [22,23]. Поэтому особый интерес представляет выяснение влияния замещения сверхстехиометрического марганца ближайшими к нему ионами (в частности, Cr) на структуру, фазовые переходы, нарушение обменных взаимодействий разновалентных ионов марганца и неоднородность их локальных состояний, магнитные и транспортные свойства кластеризованных манганит-лантан-стронциевых перовскитов.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись керамические образцы, полученные из порошковых смесей $\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 после двухстадийного синтеза при 900, 950 $^\circ\text{C}$ и спекания прессовок при 1430 $^\circ\text{C}$ в режиме медленного нагрева и охлаждения. Получены и исследованы образцы различных составов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.3$).

При исследованиях использовали следующие методы:

1) рентгеноструктурный анализ на ДРОН-3 в Си-излучении — для определения фазового состава образцов,

параметров перовскитовой структуры и рентгеновской плотности;

2) термогравиметрический — для контроля изменения содержания кислорода при спекании;

3) магнитный — для определения T_c и магнитных свойств из температурных и полевых зависимостей абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} , измеренной в модуляционном магнитном поле $h = 0.1$ Ое частотой $f = 600$ Hz в температурном диапазоне 77–400 К и в диапазоне внешнего постоянного магнитного поля $-1 \leq H \leq +1$ кОе при $h \parallel H$; калибровку χ_{ac} проводили на ферромагнитном никеле с учетом формы образцов (размагничивающий фактор N);

4) ЯМР ^{55}Mn (метод „спинового эха“) — для нахождения резонансной частоты, локальных магнитных и валентных состояний ионов марганца и неоднородности их окружения другими ионами и дефектами;

5) резистивный четырехконтактный метод — для определения удельного сопротивления ρ и температуры T_{ms} ;

6) магниторезистивный — для регистрации магниторезистивного эффекта $\text{MR} = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ при $H = 0$ и 5 кОе в интервале температур 77–400 К.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства. Согласно рентгеноструктурным данным, исследуемые керамические образцы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ с $y = 0-0.3$ близки к однофазным и имеют ромбоэдрически ($R\bar{3}c$) искаженную перовскитовую структуру. Наблюдаются следы ($< 4\%$) гаусманитной фазы Mn_3O_4 . Независимость угла ($\alpha = 90.41^\circ$), связанного со степенью искажения структуры, от y основной перовскитовой фазы свидетельствует о неизменности ее кислородной нестехиометрии δ . Уменьшение параметра решетки a (рис. 1) от 7.760 Å ($y = 0$) до 7.746 Å ($y = 0.3$) связано с замещением в B -позициях ионов Mn^{3+} ($r = 0.785$ Å) [24] меньшими ионами Cr^{3+} ($r = 0.755$ Å), либо $\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$ ($\bar{r} = 0.727$ Å) комбинацией $\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{4+}$ ($\bar{r} = 0.722$ Å). Более вероятный вариант замещения определен из сопоставления концентрационных относительных изменений $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ в зависимости от y . При расчетах $\Delta r/r_0$ использовали молярные формулы реальной перовскитовой структуры, определенной на основе механизмов дефектообразования [25,26] с учетом электронейтральности и кристаллохимических особенностей.

Молярные формулы наиболее вероятной дефектной перовскитовой структуры, содержащей анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры, приведены в таблице. Состав кластера близок к Mn_3O_4 и образован суперпозицией $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_1^{4+}\text{O}_4^{2-}$, из которой Mn^{2+} расположен в деформированных A -позициях с пониженным анионными вакансиями координационным числом ($k < 12$), а Mn^{4+} — в B -позициях. Структурно в редкоземельных манганитах такие кластеры наблюдали

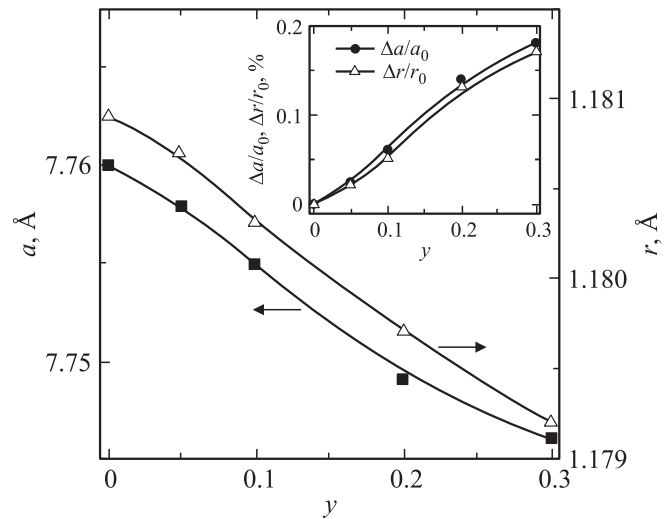


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки и среднего ионного радиуса керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. На вставке — относительные изменения $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$.

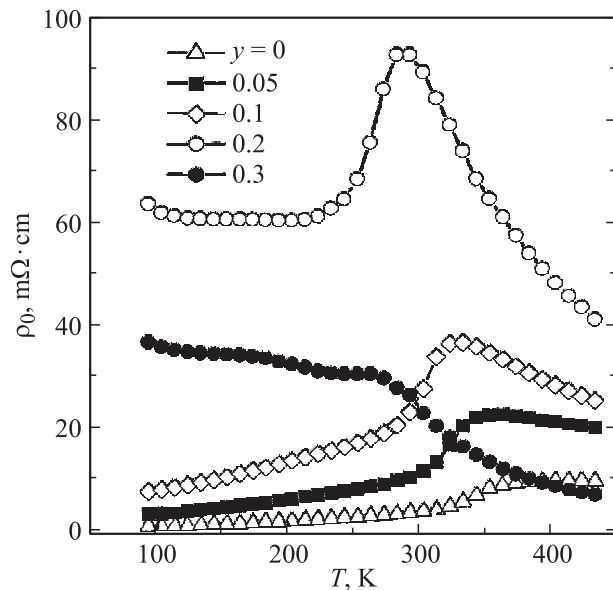


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

в [27], а их магнетизм проявляется ниже 45 К [28]. Mn^{2+} наблюдали ЯМР-методом при 4.2 К [29]. Достоверность такой дефектности перовскитовой структуры подтверждает сходство концентрационных зависимостей $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$, приведенных на вставке к рис. 1. Ионы Cr^{3+} в окта(B)-позициях, нарушая обменное взаимодействие $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, должны влиять на транспортные и магнитные свойства образцов.

3.2. Резистивные свойства. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ_0 керамики различных составов иллюстрирует рис. 2. Для всех составов характерно наличие температуры фазового перехода

Молярные формулы дефектной кластеризованной перовскитной структуры и ее рентгеновская плотность

y	Молярная формула	$\gamma, \text{g/cm}^3$
0	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.19}^{2+}\text{V}_{0.12}^{(c)}(\text{Mn}_{0.13}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.68}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	5.733
0.05	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.19}^{2+}\text{V}_{0.12}^{(c)}(\text{Mn}_{0.13}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.64}^{3+}\text{Cr}_{0.05}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	5.734
0.10	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.19}^{2+}\text{V}_{0.12}^{(c)}(\text{Mn}_{0.13}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.59}^{3+}\text{Cr}_{0.09}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	5.737
0.20	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.19}^{2+}\text{V}_{0.12}^{(c)}(\text{Mn}_{0.13}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.49}^{3+}\text{Cr}_{0.19}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	5.742
0.30	$\{\text{La}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.19}^{2+}\text{V}_{0.12}^{(c)}(\text{Mn}_{0.13}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.40}^{3+}\text{Cr}_{0.28}^{3+}\text{Mn}_{0.32}^{4+}]_B \text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$	5.742

да T_{ms} , которая понижается от 360 К ($y = 0$) до 260 К ($y = 0.3$) вследствие нарушения ионами Cr^{3+} высокочастотных обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$. С этим явлением, по-видимому, связано и увеличение ρ_0 вблизи T_p при повышении y от $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($y = 0$) до $93 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ($y = 0.2$). Понижение ρ_0 при повышении содержания Cr^{3+} до $y = 0.3$, когда замещается не только сверхстехиометрический, но и основной марганец, возможно, обусловлено вкладом во взаимодействие и магнитных ионов Cr^{3+} .

Отдельный интерес представляет энергия активации, которая нами была рассчитана для двух процессов переноса заряда. Первый описывается обычным активационным процессом

$$\rho(T) = \rho \exp[E_a/(k_B T)], \quad (1)$$

где E — энергия активации, второй — активационным процессом диффузионного типа

$$\rho(T) = (k_B T)/(ne^2 D) \exp[E_a/(k_B T)], \quad (2)$$

где $D = a^2 \nu$ — коэффициент диффузии (e, n и ν — заряд, его концентрация и частота перескока соответственно). На рис. 3 приведена концентрационная

зависимость энергии активации для двух процессов, определенная из анализа температурной зависимости удельного сопротивления (рис. 2). Энергия активации коррелирует с изменениями дефектности перовскитовой структуры, соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и нарушением обменных взаимодействий.

3.3. Магнитные свойства. Температурную зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} для керамических образцов с различным содержанием Cr иллюстрирует рис. 4. Заметьте, что замещение хромом сверхстехиометрического марганца приводит к понижению T_c вследствие ослабления обменных взаимодействий между $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ в B -позициях ионами Cr^{3+} и вакансиями. Замещение хромом способствует переходу от ферро- к антиферромагнитному состоянию в интервале температур ниже T_c . Размытие температуры Кюри (ΔT_c), которое существенно увеличивается от 30 К ($y = 0$) до 62 К ($y = 0.3$), свидетельствует о магнитной неоднородности. Это связано, по-видимому, не только со структурной неоднородностью (анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры) и нарушением обменных взаимодействий ионами Cr^{3+} , но и с плоскостным магнитным расслоением перовскитовой решетки и

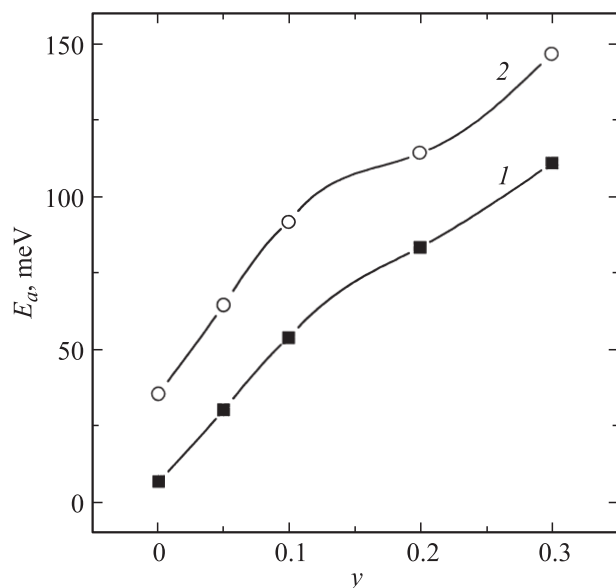


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации. 1 — расчет E_a по формуле (1), 2 — по формуле (2).

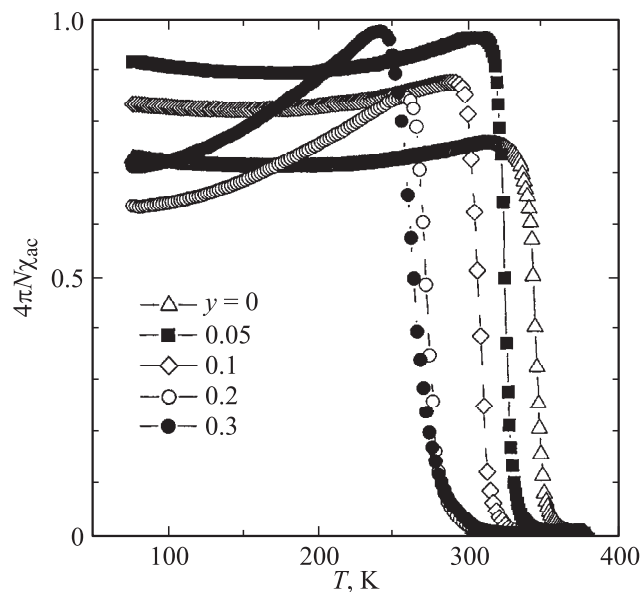


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$.

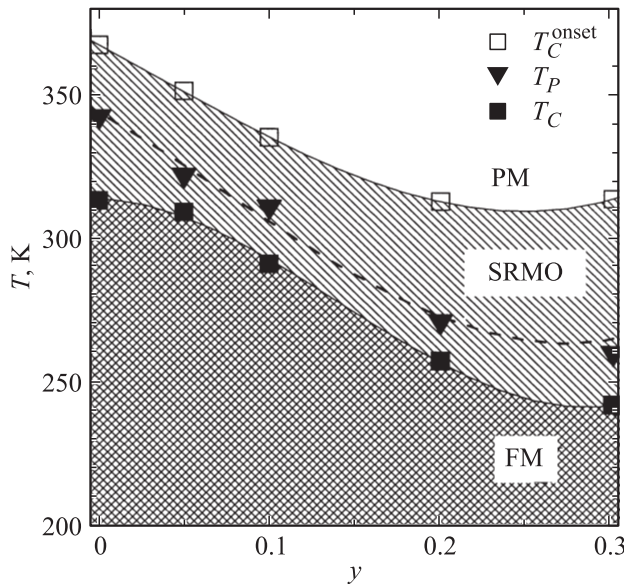


Рис. 5. Фазовая диаграмма $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$. PM — парамагнитное состояние, SRMO — область установления ближнего порядка (short-range magnetic order), FM — ферромагнитное состояние.

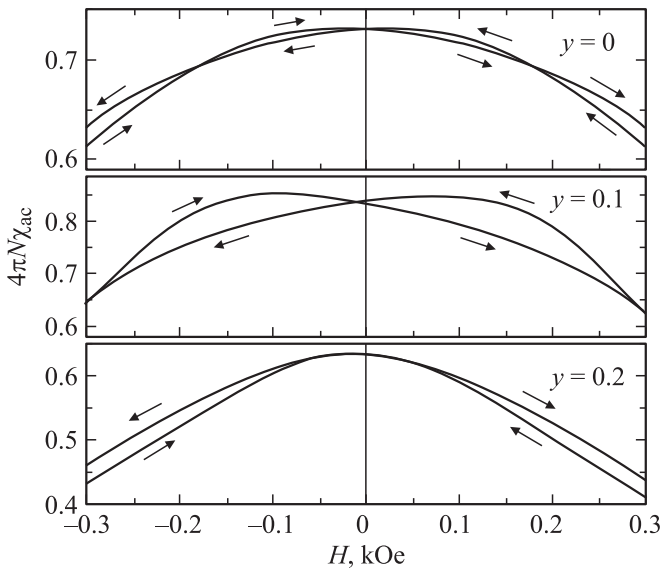


Рис. 6. Аномальный гистерезис магнитной восприимчивости.

вкладом в намагниченность магнитного момента Cr^{3+} при $y = 0.3$.

На рис. 5 приведена магнитная фазовая диаграмма, построенная на основе анализа температурной зависимости χ_{ac} . При уменьшении температуры в интервалах температур, соответствующих размытию температуры Кюри (ΔT_c), происходит переход от парамагнитных к ферромагнитным взаимодействиям между ионами марганца. Максимальное значение χ_{ac} (рис. 4) соответствует полному ферромагнитному упорядочению. Точка перегиба внутри интервала $\Delta T_c = [T_c, T_c^{\text{onset}}]$, в которой $d\chi_{ac}/dT$

принимает максимальное значение, соответствует температуре, при которой наблюдается максимальная скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на рис. 5). Следует отметить, что температура пика магниторезистивного эффекта (T_p) хорошо совпадает с температурой, соответствующей максимальной скорости магнитного упорядочения. Необходимо отметить образец с $y = 0.3$, когда хром замещает не только сверхстехиометрический марганец, но и основной. Для этого образца характерны максимальные χ_{ac} и ΔT_c при заметном уменьшении удельного сопротивления, что еще раз подтверждает предположение о возможном вкладе Cr^{3+} в магнитные взаимодействия.

Заслуживает внимания обнаруженный аномальный гистерезис (рис. 6), обусловленный однонаправленной магнитной анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ферромагнитной матричной перовскитовой структуры и антиферромагнитного кластера [30,31]. При $y = 0.2$ аномалия исчезает.

Влияние хрома на локальные магнитные состояния ионов марганца и неоднородность их окружения характеризуют спектры ЯМР ^{55}Mn , которые на рис. 7 приведены при 77 К. Широкие асимметричные спектры подтверждают высокочастотный электронно-дырочный обмен между Mn^{3+} и Mn^{4+} и неоднородность их

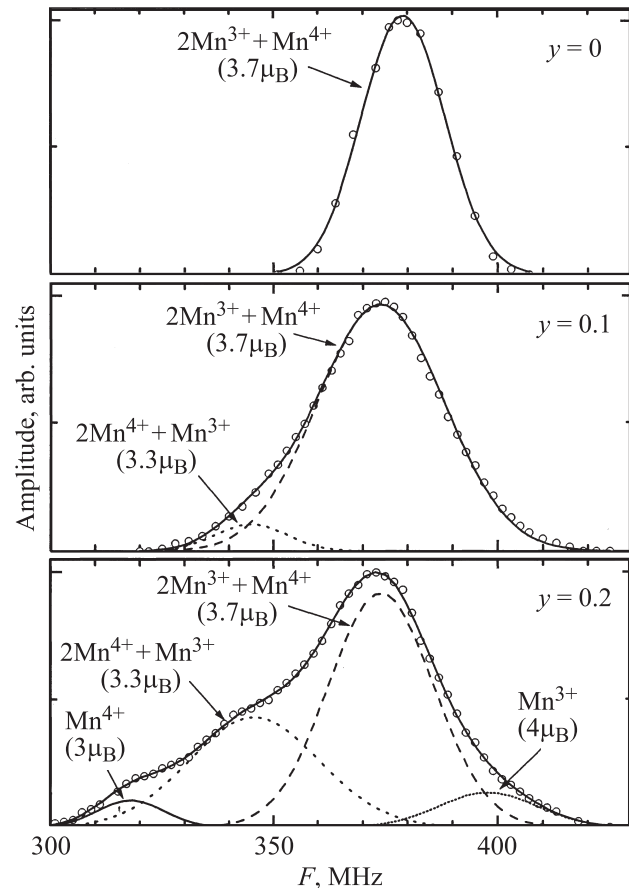


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{55}Mn в $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ при $T = 77$ К.

окружения другими ионами и вакансиями. Компьютерное разложение основных спектров на составляющие (рис. 7) свидетельствует о локальной неоднородности окружения ионов марганца другими ионами (La^{3+} , Sr^{2+}), вакансиями и кластерами.

Удовлетворительное согласование экспериментальных резонансных частот и рассчитанных из молярных формул таблицы (с учетом содержания Mn^{3+} и Mn^{4+} и дефектов) получено, если для Mn^{3+} — $F = 410$ МГц, а для Mn^{4+} — $F = 320$ МГц [32,33] с промежуточными (сателлитными) частотами для определенных значений усредненных валентностей $\text{Mn}^{\bar{W}}$.

Асимметричное уширение спектров в низкочастотную область с проявлением сателлитов обусловлено ослаблением ионами Cr^{3+} и дефектами обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, повышением концентрации и степени локализации последних, неоднородностью их окружения с образованием кластеров.

3.4. Магниторезистивные свойства. Поскольку манганит-лантановые перовскиты представляют непосредственный интерес как магниторезистивные материалы, на рис. 8 приведены температурные зависимости MR для образцов различных составов. Как и для большинства керамических манганитперовскитов, наблюдается два типа MR-эффекта: вблизи фазовых переходов T_c и T_{ms} — это T_p (пик MR) и эффект в низкотемпературной области, который по величине превосходит первый в 2–3 раза. Величина пика MR-эффекта T_p изменяется от 7% ($y = 0$) до 9% ($y = 0.2$). Природа MR-эффекта вблизи T_p связана с рассеянием носителей заряда на наноструктурных неоднородностях дефектной перовскитовой структуры внутри кристаллитов. Температура T_p аналогично T_c и T_{ms} понижается с ростом y . MR-эффект в

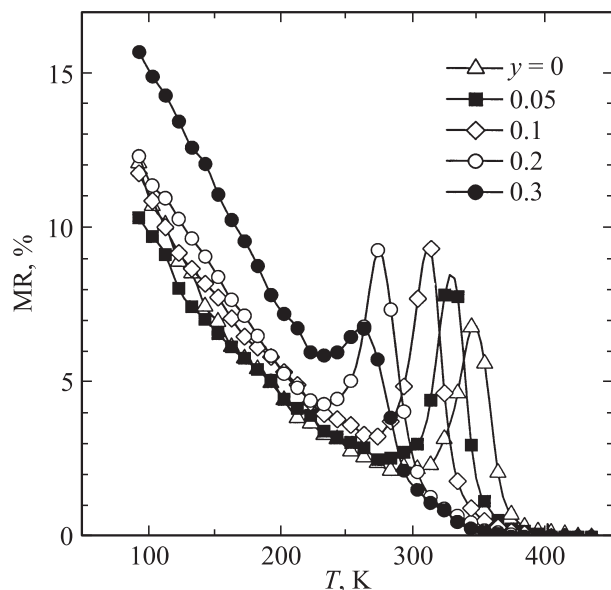


Рис. 8. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ в магнитном поле $H = 5$ кОе.

низкотемпературной области связан с туннелированием на межкуристаллитных границах и зависит от размера кристаллитов и ширины их границ, которые в свою очередь зависят от состава и температуры спекания [34,35]. Для образца с $y = 0.3$ туннельный MR-эффект максимальный и составляет 16%, а при T_p — минимальный (6%). Это, возможно, связано с размерами кристаллитов и соответственно протяженностью и шириной их межкуристаллитных границ.

4. Заключение

На основании комплексных исследований допированных лантан-стронциевых манганитперовскитов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($y = 0-0.3$) сделаны следующие выводы.

1) Параметр решетки a ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой фазы уменьшается при повышении y .

2) Реальная структура манганит-лантан-стронциевых перовскитов содержит разновалентные ионы марганца, анионные, катионные вакансии и наноструктурные дефекты кластерного типа.

3) Удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей относительных изменений ионных радиусов $\Delta r/r_0$ и параметров перовскитовой структуры $\Delta a/a_0$ получается, если решетка содержит катионные вакансии и Mn^{2+} в A -позициях, а ионы марганца $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ и хрома Cr^{3+} — в B -позициях.

4) Широкие асимметричные спектры ЯМР ^{55}Mn и их компьютерное разложение свидетельствуют о высокочастотном электронно-дырочном обмене между ионами $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$, неоднородностях их состояния, обусловленных неравномерностью их окружения другими ионами (La^{3+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}), вакансиями и кластерами в дефектных твердых перовскитовых растворах, и нарушении обменного взаимодействия между разновалентными ионами марганца ионами Cr^{3+} .

5) Повышение содержания хрома приводит к увеличению удельного сопротивления в интервале $y = 0-0.2$ и понижению температур фазовых переходов металл-полупроводник T_{ms} , ферромагнетик-парамагнетик T_c и пика магниторезистивного эффекта T_p .

6) Аномальный магнитный гистерезис, обнаруженный при 77 К, объяснен однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами ферромагнитной перовскитной структуры и антиферромагнитного кластера.

7) Увеличение энергии активации по мере замещения ионами Cr связано с ослаблением ими электронно-дырочных обменных взаимодействий $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$.

8) Магниторезистивный эффект вблизи фазовых переходов обусловлен рассеянием носителей заряда на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях: а низкотемпературный — туннелированием на мезоструктурных межкуристаллитных границах.

Список литературы

- [1] E.L. Nagaev. *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [2] J. Coey, M. Veiret, S. Molnaz. *Adv. Phys.* **48**, 167 (1999).
- [3] M.B. Slamon, M. Jaime. *Phys. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- [4] R. Mahendiran, Y. Bréard, M. Hervieu, B. Raveau, P. Schiffer. *Phys. Rev. B* **68**, 104 m402 (2003).
- [5] J.-S. Zhou, J.B. Goodemaugh. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 3834 (2000).
- [6] P. Mandal, B. Ghosh. *Phys. Rev. B* **68**, 014 422 (2003).
- [7] G. Papavassilion, M. Pissas, G. Diamantopoulos, B. Belesi, M. Fardis, D. Stamopoulos, A.G. Kontos, M. Hennion, J. Dolinos. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097 201 (2006).
- [8] Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **122**, 1212 (2002).
- [9] G. Dezanneau, A. Sin, H. Roussel, H. Vincent, M. Audier. *Solid State Commun* **121** 133 (2002).
- [10] V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov. *Funct. Mater.* **6**, 64 (1999).
- [11] V.P. Dyakonov, V.P. Pashchenko, E. Zubov, V. Mikhaylov. *J. Magn. Magn. Mater.* **146**, 40 (2002).
- [12] F. Yang, L. Méshin, J.-M. Routoure, B. Guillet, R.A. Chakalov. *J. Appl. Phys.* **99**, 024 903 (2006).
- [13] В.П. Пащенко, Н.И. Носанов, А.А. Шемяков. Патент UA № 45153. Бюл. 9 (2005).
- [14] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, И.В. Жихарев, В.К. Прокопенко, А.В. Пащенко, Ю.В. Ревенко, А.Г. Сильчева, Е.В. Игнатъева, В.В. Пащенко. *Металлофиз. новейш. техн.* **27**, 1567 (2005).
- [15] G. De Marzi, Z.V. Popović, A. Cantarero, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, J. Bok, F. Sapiña. *Phys. Rev. B* **68**, 064 302 (2003).
- [16] L. Morales, R. Allub, B. Alascio, A. Butera, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **72**, 132 413 (2005).
- [17] Z.H. Wang, J.W. Cai, B.G. Shen, X. Chen, W.S. Zhan. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 601 (2000).
- [18] A. Pena, J. Gutierrez, J.M. Brandiaran, J.L. Pizarro, T. Rojo, L. Lezama, M. Insauti. *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 831 (2001).
- [19] G. De Marzi, Z.V. Popović, A. Cantarero, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, J. Bok, F. Sapiña. *Phys. Rev. B* **68**, 064 302 (2003).
- [20] Chul Sung Kim, In-Bo Shim, Sung Baek Kim, Sung Ro Yoon, Geun Young Ahn. *J. Magn. Mang. Mater.* **254–255**, 568 (2003).
- [21] A. Martinelli, C. Castellano, C. Mondelli, M.R. Cimberle, M. Tropeano, C. Ritter. *Phys. Rev. B* **73**, 064 423 (2006).
- [22] В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.В. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ФНТ* **33**, 870 (2007).
- [23] А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.В. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак. *ФТТ* **50**, 1257 (2008).
- [24] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- [25] В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Л. Лойко, В.И. Каменев. *Неорган. материалы* **35**, 1509 (1999).
- [26] W. Bazela, V. Dyakonov, V.P. Pashchenko, H. Szymczak, J.H. Hernandez Velasko, A. Styula. *Phys. Status Solidi B* **236**, 458 (2003).
- [27] З.А. Самойленко, В.П. Пащенко, О.П. Черенков, В.К. Прокопенко. *ЖТФ* **72**, 87 (2002).
- [28] P. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, J. Salminea, V.N. Stamov, Yu.P. Stepanov, V.S. Zachvalinskii. *Phys. Chem. Solids* **64**, 2313 (2003).
- [29] M.M. Savosta, P. Novák. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 204 (2001).
- [30] К.Б. Власов, А.И. Мицек. *ФММ* **14**, 498 (1962).
- [31] К.П. Белов. *УФН* **169**, 797 (1999).
- [32] К.Н. Михалев, С.А. Лекомцев, А.П. Геращенко, В.Е. Архипов, А.В. Королев, Я.М. Муковский, А.А. Арсенов. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 867 (2000).
- [33] M.M. Savosta, P. Novák, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Maryško. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4278 (1997).
- [34] A.O. Sboychakov, A.I. Rakhmanov, K.I. Kugel, M.Yu. Kagan, I.V. Brodsky. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 296 (2003).
- [35] A. Singh, D.K. Aswal, C.S. Viswanalham, G.L. Goswami, L.C. Gupta, J.V. Yakhmi. *J. Cryst. Growth* **244**, 313 (2002).