

05;12

Магниторезистивный эффект в перовскитоподобных оксидах $RCu_3Mn_4O_{12}$ (R — редкоземельный ион, Th)

© Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, С.В. Труханов, С.Н. Пастушонок, В.И. Павлов

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
e-mail: Lobanov@ifftp.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 4 ноября 2002 г. В окончательной редакции 26 февраля 2003 г.)

Проведено исследование электрических свойств и магниторезистивного эффекта в системе $RCu_3Mn_4O_{12}$ (где R — редкоземельный ион, Th). Обнаружено, что все составы данной серии демонстрируют магниторезисторный эффект, величина которого при температуре жидкого азота достигает 20% в поле 0.9 Т. Увеличение магнитосопротивления с понижением температуры и высокая чувствительность к слабым магнитным полям при низких температурах указывают на то, что эффект является межгранульным. Вблизи температуры Кюри (T_C) обнаружен пик магнитосопротивления. Исходя из данных полевых зависимостей магнитосопротивления от внешнего магнитного поля, сделано предположение, что пик магнитосопротивления вблизи T_C связан с рассеянием носителей заряда на магнитных неоднородностях аналогично эффекту в замещенных ортоманганитах. Мы полагаем, что степень проявления магнитосопротивления вблизи температуры магнитного упорядочения зависит от условий синтеза образцов и влияния межгранульной прослойки на транспортные свойства этих составов.

Введение

Открытие колоссального магнитосопротивления (КМС) в манганитах со структурой перовскита [1,2] стимулировало поиск новых соединений, проявляющих подобный эффект, в связи с широкими возможностями его применения [3]. Магнитоупорядоченные системы при переходе магнитный порядок—беспорядок демонстрируют пик магнитосопротивления, связанный с рассеянием носителей заряда на магнитных неоднородностях. Величина магнитосопротивления определяется величиной скачка электропроводности в районе T_C и тем, насколько температура Кюри смещается под действием магнитного поля в сторону высоких температур, т.е. чувствительностью параметра магнитного порядка к внешнему магнитному полю. Пик магнитосопротивления вблизи T_C наблюдался в замещенных ортоманганитах лантана $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMnO_3$ (LCSMO) со структурой перовскита [1,2,4,5]. Замещенные ортоманганиты лантана вблизи температуры магнитного упорядочения также демонстрируют переход металл—диэлектрик [5].

Материалы, проявляющие КМС, находят применение в устройствах обработки и хранения информации. Однако использование высоких магнитных полей, при которых наблюдались указанные выше эффекты, накладывает ограничение на широкое применение магниторезистивного эффекта.

Помимо магнитосопротивления, наблюдаемого при метамагнитном переходе и рассеянии носителей заряда на магнитных неоднородностях вблизи температуры Кюри, существует другой вид магниторезистивного эффекта. Эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) обнаружен в гранулированных магнитных системах с вы-

сокой степенью спиновой поляризации носителей заряда [6,7]. ГМС монотонно увеличивается с понижением температуры и проявляет высокую чувствительность к слабым магнитным полям. Гигантское магнитосопротивление становится ярко выраженным при температурах, значительно меньших температуры магнитного упорядочения. Теоретическая интерпретация ГМС не дает четкого описания эффекта и не позволяет предсказать величину магнитосопротивления в разных соединениях. Однако в простой модели электронных перескоков через диэлектрический барьер, которым является межгранульная прослойка, магнитосопротивление выражается как $MR = \Delta\rho/\rho = -(JP/4kT)[M^2(H, T) - M^2(0, T)]$, где J, P и M — константа обменного взаимодействия, степень поляризации туннелирующих электронов и намагниченность образца соответственно. Наблюдавшееся ранее в гранулированных никелевых пленках [8,9], поликристаллических пленках Fe_3O_4 [10] и перовските $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [11] поведение ГМС плохо согласуется с предсказываемым теоретически. Авторами [12] обнаружен межгранульный магниторезистивный эффект в ферромагнитных двойных перовскитах $Sr_2Fe(Mo$ или $Re)O_6$ с температурой Кюри 410–450 К (в зависимости от состава). Как было показано [12], поведение магнитосопротивления в двойных перовскитах точнее других составов соответствует теоретически ожидаемому поведению в модели рассеяния поляризованных по спину носителей заряда на границах смежных гранул с различным направлением вектора намагниченности. Однако все еще наблюдалось расхождение в температурном поведении намагниченности и магнитосопротивления. Поэтому поиск модельных магнитных систем с высокой степенью поляризации по спину носителей заряда является важной задачей.

Ранее авторами [13,14] проводились исследования электрических и магнитных свойств систем $\text{CaCu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{RECu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}$). В этих системах был обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления, а в $\text{TmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}(\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ переход металл–диэлектрик. Однако температура перехода сильно отличается от температуры магнитного упорядочения. Как отмечалось выше в LCSMO системах наблюдается корреляция между T_C и переходом металл–диэлектрик. Пик магнитосопротивления вблизи температуры Кюри твердых растворов $\text{CaCu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) и $\text{RECu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Tm}$) обнаружен не был.

Ранее не проводилось комплексного исследования электрических свойств и магнитосопротивления соединений $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R — редкоземельный ион, Th). С теоретической точки зрения представляет интерес изучение температурной зависимости магнитосопротивления и перехода диэлектрик–металл, который, вероятно, связан с температурой магнитного упорядочения, как это наблюдается в марганецсодержащих оксидах со структурой перовскита. С практической стороны важно провести измерения магниторезистивных свойств составов с высокой величиной спонтанной намагниченности. Такими составами являются составы $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, поскольку теория предсказывает пропорциональную квадрату намагниченности зависимость величины магнитосопротивления при температурах значительно ниже T_C .

Эксперимент

Образцы $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ были приготовлены из оксидов соответствующих элементов. Материалы $\text{R}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$, $\text{R}^{4+}\text{O}_2^{2-}\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^{2-}$, $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ квалификации ОСЧ брались в стехиометрических пропорциях и перетирались в алундовой ступе. Масса компонент шихты рассчитывалась в зависимости от валентности редкоземельного элемента. Перед синтезом исходная шихта под давлением 0.1 GPa прессовалась в цилиндрические брикеты диаметром 10 mm и высотой 8–10 mm. Далее, полученные брикеты упаковывались в никелевую фольгу и помещались в графитовый нагреватель контейнера высокого давления. Фольга использовалась для изоляции образца во время синтеза от графитового нагревателя, который является сильным восстановителем. Образцы были синтезированы методом твердофазных реакций при одновременном воздействии высокого давления и температуры. В качестве среды, передающей давление, использовался литографический камень. Синтез проводился при давлении 5 GPa и температуре ~ 1670 K в течение 10 min. В зависимости от редкоземельного иона температура синтеза незначительно варьировалась.

После синтеза проводился рентгеноструктурный анализ полученных соединений на дифрактометре ДРОН-3 с целью установления степени однофазности образцов и уточнения параметров элементарной ячейки.

Измерение намагниченности проводилось при различных температурах на вибрационном магнитометре типа фонер. Данные динамической магнитной восприимчивости были получены с помощью моста взаимной индукции. Измерение электрических свойств и магнитосопротивления было выполнено стандартным четырехконтактным методом. Магниторезистивный эффект измерялся во внешнем магнитном поле напряженностью 0.9 T и определялся как $MR = \Delta\rho/\rho = (\rho_{H=0} - \rho_H)/\rho_{H=0} \cdot 100\%$.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая решетка. Все соединения серии $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ характеризовались кубической симметрией элементарной ячейки с удвоенным параметром a структуры перовскита ABO_3 (рис. 1). Удвоение параметра элементарной ячейки происходит вследствие упорядочения редкоземельного иона и ионов меди в соотношении 1:3, а также вследствие наклонения кислородных октаэдров относительно пространственных осей [100]. При этом угол связи Mn–O–Mn вдоль направлений [100] становится равным 140° вместо 180° для неискаженной структуры перовскита. На рентгенограммах были обнаружены слабые рефлексы примесных фаз. Содержание примеси не превышало 1.5%. Расчет и уточнение параметров элементарной ячейки проводились в пространственной группе $Im\bar{3}$, установленной ранее авторами [15], для $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов представлены в таблице. Из полученных данных следует, что объем элементарной ячейки незначительно уменьшается с ростом порядкового номера редкоземельного элемента, что согласуется с уменьшением ионного ради-

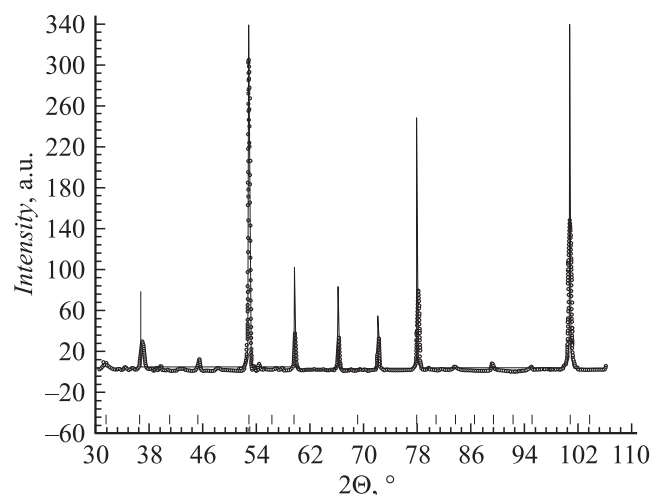


Рис. 1. Рентгенограмма состава $\text{CeCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, снятая в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Сплошная линия — теоретический спектр этого состава, рассчитанный по уточненному параметру элементарной ячейки. Отметим положение углов, удовлетворяющие выражению Вульфа–Брегга.

уса редкоземельного элемента при неизменном валентном состоянии остальных ионов. Объем элементарной ячейки составов, содержащих четырехвалентные ионы церия и тория, больше объема ячейки с трехвалентным редкоземельным ионом в А-позиции. Такое поведение вызвано изменением количества ионов трехвалентного марганца в составе с 25% (при трехвалентном ионе в А-позиции) до 50% (при четырехвалентном ионе). Известно [16], что ионный радиус Mn^{3+} больше Mn^{4+} .

Магнитные свойства. Полевые измерения намагниченности при низких температурах показывают, что все составы данной серии обладают спонтанным магнитным моментом, величина которого максимальна для ториевого состава и достигает 9.7 магнетонов Бора на формульную единицу ($\mu_B/f.u.$) при 10 К (см. таблицу). Как было установлено ранее методом нейтронной дифракции [17], в соединениях $AC_3V_4O_{12}$ магнитные моменты ионов марганца и меди упорядочены противоположно. Магнитный момент иона двухвалентной меди $\mu(Cu^{2+})$ составляет $1\mu_B$, трех- и четырехвалентного ионов марганца — $\mu(Mn^{3+}) = 3.5\mu_B$ и $\mu(Mn^{4+}) = 2.6\mu_B$ соответственно [17]. Поэтому при трехвалентном редкоземельном ионе в А-позиции ожидается электронная конфигурация $R^{3+}Cu^{2+}_3Mn^{3+}_3Mn^{4+}_2O_{12}^{2-}$, а величина намагниченности при антипараллельной ориентации магнитных моментов $\mu(3Cu^{2+}) = 3\mu_B$ и $\mu(Mn^{3+}_3Mn^{4+}_2) = 11.1\mu_B$ составляет $8.1\mu_B$ на формульную единицу. На зависимости намагниченности от температуры для соединений, обладающих парамагнитным ионом в А-позиции, наблюдается пик намагниченности, связанный с упорядочением магнитных моментов редкоземельных ионов противоположно суммарному магнитному моменту А- и С-подрешеток. Температура упорядочения магнитных моментов редкоземельных ионов была максимальна для самариевого соединения и составляла 75 К.

Вероятно, расхождение величины намагниченности, полученной экспериментально и теоретически, происходит вследствие частичного замещения ионов меди ионами трехвалентного марганца, так как С-позиции этих соединений могут занимать только ян-теллеровские ионы. Магнитный момент иона меди направлен противоположно магнитному моменту марганцевой подрешетки,

Параметр элементарной ячейки и величина спонтанного магнитного момента составов $RCu_3Mn_4O_{12}$

R, ion	a, Å	M, $\mu_3/f.u.$
Ce ⁴⁺	7.349	6.4
Sm ³⁺	7.284	7.8
Gd ³⁺	7.265	2.9
Tb ³⁺	7.258	5.6
Ho ³⁺	7.253	5.0
Tm ³⁺	7.247	—
Yb ³⁺	7.246	9.5
Th ⁴⁺	7.383	9.7

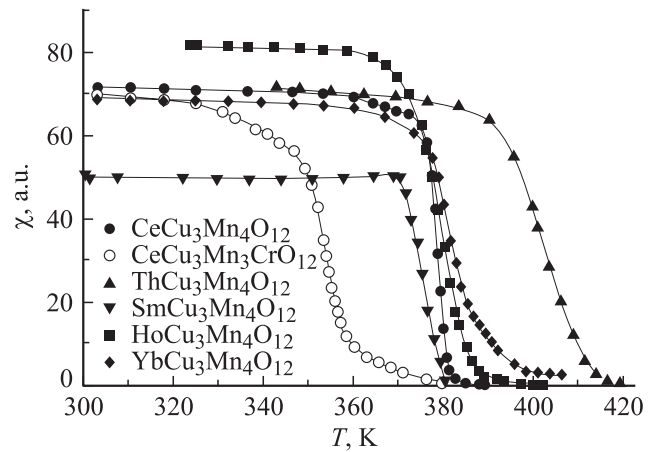


Рис. 2. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости составов $RCu_3Mn_4O_{12}$.

в то время как магнитный момент иона Mn^{3+} , замещающего медь, сонаправлен с суммарным магнитным моментом подрешетки марганца. Поэтому, исходя из магнитных данных, трудно судить о катионном распределении в полученных составах. Однако температура Кюри (рис. 2) твердых растворов, полученных нами под высоким давлением, слабо отличается от температуры магнитного упорядочения составов, полученных ранее гидротермальным методом ($T_C = 390$ К) [17], что свидетельствует о близости реального химического состава номинальной химической формуле.

Электрические свойства и магнитосопротивление. Электропроводность замещенных ортоманганитов со структурой перовскита определяется наличием разновалентных ионов марганца в одной подрешетке [18]. Зона проводимости в этих соединениях образуется при перекрытии частично заполненной *d*-подоболочки ионов марганца с *p*-подоболочкой ионов кислорода. Ширина зоны проводимости зависит от длины и угла связи Mn—O—Mn. Как было указано ранее, угол связи Mn—O—Mn в соединениях $RCu_3Mn_4O_{12}$ слабо зависит от редкоземельного иона в А-позиции и составляет $\sim 140^\circ$. Вероятно, такое поведение связано с наличием ян-теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} в С-позиции.

Температурная зависимость электросопротивления соединений $RCu_3(Mn,Cr)_4O_{12}$ (R—Ce, Sm, Ho, Yb, Th) представлена на рис. 3, а и 4, а. Несмотря на одинаковое соотношение разновалентных ионов марганца, составы $RCu_3Mn_4O_{12}$ (R = Ce⁴⁺, Th⁴⁺) демонстрируют различное поведение электросопротивления в зависимости от температуры. Проводимость твердого раствора $ThCu_3Mn_4O_{12}$ уменьшается с ростом температуры. Такое поведение характерно для полупроводников. Цериевый состав характеризуется металлическим типом проводимости при температурах ниже температуры магнитного упорядочения. Выше T_C поведение электрического сопротивления носит полупроводниковый характер аналогично замещенным ортоманганитам лантана. Замеще-

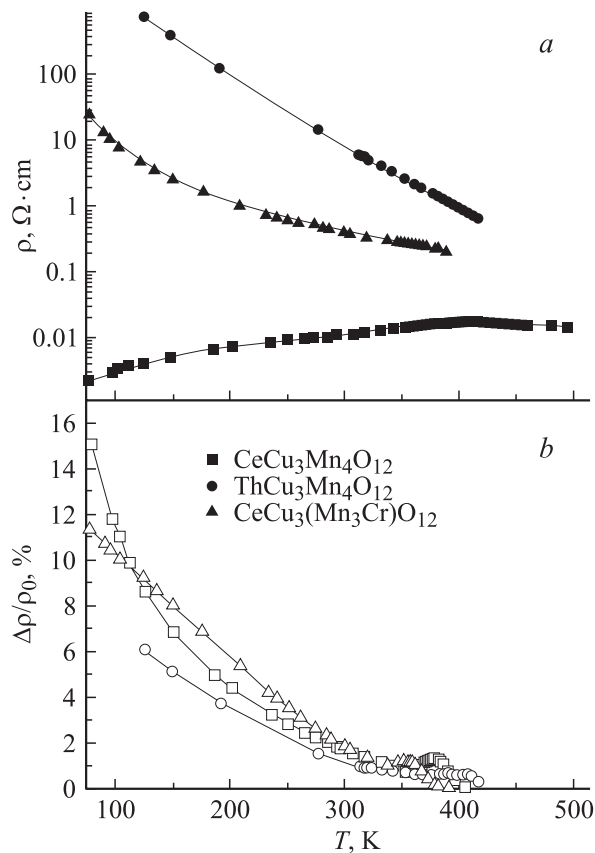


Рис. 3. Температурная зависимость электрического сопротивления (*a*) и магниторезистивного эффекта (*b*) составов $\text{CeCu}_3(\text{Mn,Cr})_4\text{O}_{12}$ и $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с четырехвалентным ионом в А-позиции.

ние ионов марганца в этом твердом растворе ионами хрома в В-позиции ведет к резкому повышению сопротивления и изменению типа проводимости на полупроводниковую во всем измеренном температурном интервале, а также снижению температуры Кюри (рис. 2). Температурные зависимости электросопротивления составов на основе самария, иттербия, гольмия и тулия имеют пик при температурах, отличных от температуры магнитного упорядочения (рис. 4, *a*). Аналогичное поведение электрического сопротивления наблюдалось нами ранее в соединении $\text{TmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ [14]. На зависимости электросопротивления самариевого (рис. 4, вставка) и иттербиевого соединений, помимо перехода металл–диэлектрик, наблюдается изгиб, связанный с температурой Кюри. Переход металл–диэлектрик иттербиевого состава сильно размыт по температуре. Полупроводниковый характер на температурной зависимости электрического сопротивления в этом соединении начинает ярко проявляться при температурах выше T_C .

Все соединения $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ демонстрируют магниторезистивный эффект, который начинает проявляться при температурах ниже температуры перехода магнитный порядок–беспорядок (рис. 3, *b*; 4, *b*). Величина магнитосопротивления максимальна и составляет 18%

для иттербиевого состава при минимальной достигнутой нами температуре 78 К. Эффект монотонно убывает при возрастании температуры. Теоретически ожидается исчезновение магниторезистивного эффекта при температуре Кюри. Однако при измерении магниторезистивного эффекта всех составов вблизи T_C была обнаружена аномалия на кривой магнитосопротивления. У цериевого, гольмиевого и самариевого соединений аномалия принимала форму пика, величина его достигала максимальной — 2.4% в поле 0.9 Т для $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Замещение ионов марганца ионами хрома в составе $\text{CeCu}_3(\text{CrMn}_3)\text{O}_{12}$ вело к незначительному уменьшению величины магнитосопротивления при низких температурах и не влияло на аномалию магнитосопротивления вблизи температуры Кюри. Такое поведение указывает на различную природу магнитосопротивления при различных температурах. Для выяснения природы эффекта нами проведено измерение полевых зависимостей магнитосопротивления при низких температурах и температуре Кюри (рис. 5). Как видно, при низких температурах магнитосопротивление насыщается в слабых магнитных полях и незначительно изменяется при дальнейшем росте внешнего магнитного поля. Вблизи T_C

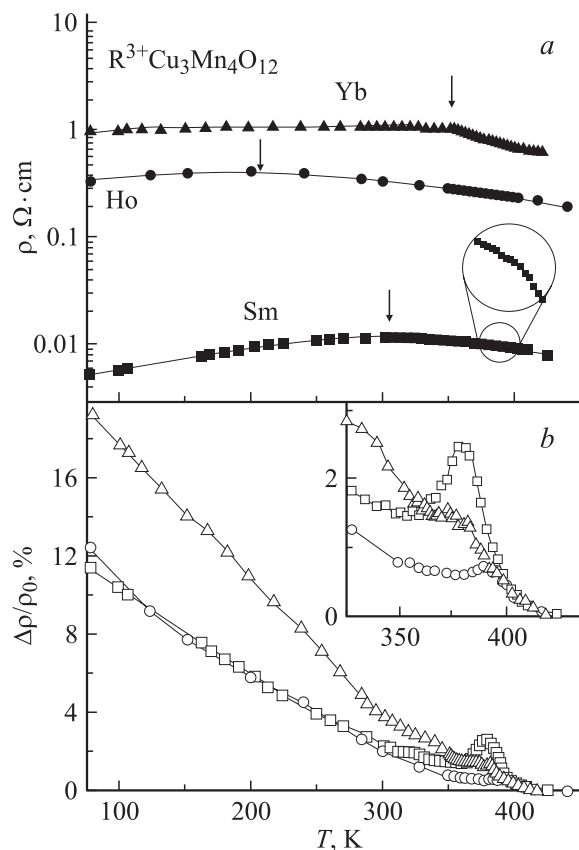


Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления (*a*) и магниторезистивного эффекта (*b*) составов $\text{RECu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$) с трехвалентным ионом в А-позиции. Температуры перехода металл–диэлектрик отмечены стрелками. На вставке — поведение магнитосопротивления вблизи температуры магнитного упорядочения.

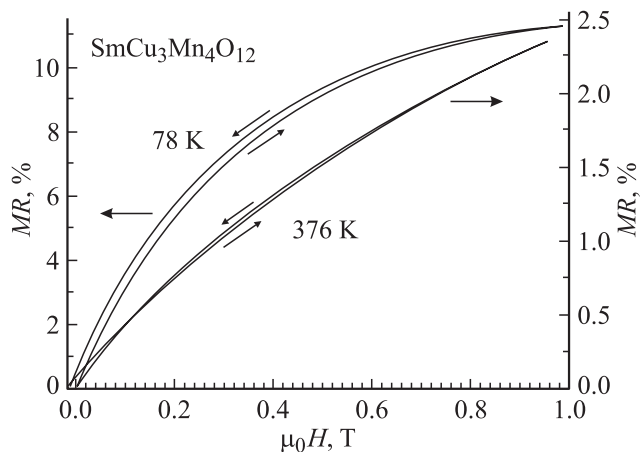


Рис. 5. Полевая зависимость магниторезистивного эффекта состава $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, снятая при различных температурах.

магниторезистивный эффект квазилинейно зависит от приложенного внешнего магнитного поля и не насыщается в полях вплоть до 1 Т. Наряду с температурными данными полевые измерения магнитосопротивления указывают на межгранульный характер этого явления при низких температурах. Предполагается, что пик магнитосопротивления вблизи температуры Кюри связан с рассеянием носителей заряда на магнитных неоднородностях. Аналогичное поведение было обнаружено в замещенных ортоманганитах лантана и двойном перовските $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ [19]. Однако в LCSMO системах пик магнитосопротивления наблюдается при концентрации ионов Mn^{4+} от 20 до 45%. В этом концентрационном интервале замещенные манганиты лантана являются ферромагнитными металлами ниже температуры магнитного упорядочения [1,2,5], в то время как в исследуемых нами ферримагнитных соединениях концентрация ионов Mn^{4+} составляет 50% для четырехвалентного и 75% для трехвалентного иона в А-позиции.

Следует отметить, что пик магнитосопротивления самариевого соединения достигает 2.4% при температуре 375 К и является максимальным для всех соединений $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ вблизи температуры магнитного упорядочения. Обнаруженный в двойном перовските $\text{Ba}_2(\text{FeMo})\text{O}_6$ ($T_C = 375$ К) магниторезистивный эффект, приведенный к полю 1 Т, демонстрирует аналогичную величину магнитосопротивления при температуре Кюри.

Мы считаем, что в исследованных нами соединениях механизм формирования перехода металл–диэлектрик связан с наличием межгранульной прослойки между кристаллитами и высокой дефектностью образцов, которая характерна составам, полученным под высоким давлением. Состояние межгранульной прослойки в соединениях $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, по-видимому, определяет электрические свойства этих соединений и температуру перехода металл–диэлектрик. Как было показано в [20], на поликристаллическом твердом растворе $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_z$ ($z \approx 3$) переход металл–диэлектрик, характерный для

замещенных манганитов лантана при температуре Кюри, может смещаться в сторону низких температур в связи с влиянием межгранульной прослойки на магнитные и электрические свойства этого соединения. Ослабление обменных взаимодействий между магнитными ионами в межгранульной прослойке ведет к более раннему переходу ее в парамагнитное состояние и изменению типа проводимости, чем это происходит внутри гранул с регулярным кристаллическим и магнитным порядком. Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа и результатов измерения электрических свойств согласуется с предположением о влиянии межгранульной прослойки на электропроводность составов $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Спектральные линии цериевого и иттербиевого составов являлись самыми узкими. Уширение линий последовательно наблюдалось у самариевого и гольмиевого составов. Исходя из зависимости Шерера [21], связывающей ширину спектральной линии и размер кристаллитов, уширение спектральных линий свидетельствует об уменьшении размеров гранул, образующих поликристалл. В аналогичной последовательности происходит уменьшение температуры перехода металл–диэлектрик в указанных составах. Влияние гранул на электрические свойства заметно проявилось в $\text{SmCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{YbCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при T_C аналогично составам LCSMO серии. В этих составах при T_C наблюдалось резкое изменение энергии активации на кривой электросопротивления.

Различие в электрических свойствах цериевого и ториевого составов, вероятно, связано с критической величиной длины связи Mn–O–Mn. Увеличение параметра элементарной ячейки $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ведет к более глубокой локализации носителей заряда в этом соединении и в результате к изменению типа проводимости. Основываясь на данном предположении, можно объяснить электрические свойства состава $\text{CeCu}_3(\text{CrMn}_3)\text{O}_{12}$. Внедрение ионов Cr^{3+} в марганцевую подрешетку также ведет к более глубокой локализации носителей заряда, поскольку ионный радиус Cr^{3+} меньше ионного радиуса Mn^{3+} .

Оптимизируя условия синтеза составов $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, следует ожидать значительного возрастания магниторезистивного эффекта этих составов вблизи температуры Кюри. Исследованные нами составы $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ являются перспективными магниторезистивными материалами, способными работать при комнатной температуре в качестве магниторезистивных головок или других устройств, где необходимо преобразование магнитных сигналов в электрические.

В заключение укажем, что перовскитоподобные оксиды $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R — редкоземельный ион, Th) демонстрируют магниторезистивный эффект, состоящий из двух вкладов: межгранульного, который возникает при рассеянии поляризованных по спину носителей заряда на границах смежных гранул и ярко выражен при низких температурах, и внутригранульного, который проявляется вблизи T_C и связан с рассеянием носителей

заряда на магнитных неоднородностях внутри гранул. В представленном случае температура Кюри всех составов превышала комнатную. На электропроводность твердых растворов оказывает существенное влияние состояние межгранульной прослойки. Вероятно, путем оптимизации обнаруженных эффектов, в частности вариации состояния межгранульной и внутригранульной прослоек, можно усилить магниторезистивный эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф02М-098).

Список литературы

- [1] *Volger J.* // *Physica*. 1954. Vol. 20. P. 49–53.
- [2] *Jin S., Tiefel T.H., McCormack M.* et al. // *Science*. 1994. Vol. 264. P. 413–418.
- [3] *Balcells L., Carrillo A.E., Martinez B.* et al. // *JMMM*. 2000. Vol. 221. P. 224–230.
- [4] *Anane A., Dupas C., Dang K.Le.* et al. // *J. Phys.* 1995. Vol. 7. P. 7015–7022.
- [5] *Fontcuberta J., Martinez B., Seffar A.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76. P. 1122–1125.
- [6] *Milner A., Gerber A., Groisman B.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76. P. 475–478.
- [7] *Park J.-H., Vescovo E., Kim H.-J.* et al. // *Nature (London)*. 1998. Vol. 392. P. 794–796.
- [8] *Gittleman J.I., Goldstein Y., Bozowski S.* // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. P. 3609–3615.
- [9] *Helman J.S., Abeles B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1976. Vol. 37. P. 1429–1432.
- [10] *Coe J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells L.I.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 734–737.
- [11] *Hwang H.Y., Cheong S-W., Ong N.P.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 2041–2044.
- [12] *Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H.* et al. // *Nature (London)*. 1998. Vol. 395. P. 677–680.
- [13] *Troyanchuk I.O., Khalyavin D.D., Hervieu M.* et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1998. Vol. 169. P. R1–R2.
- [14] *Troyanchuk I.O., Lobanovsky L.S., Kasper N.V.* et al. // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 14903–14907.
- [15] *Bochu B., Chenavas J., Joubert J.C., Marezio M.* // *J. Solid State Chem.* 1974. Vol. 11. P. 88–94.
- [16] *Shannon R.D.* // *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.
- [17] *Bochu B., Deschizeaux M.N., Joubert J.C.* et al. // *J. de Phys.* 1977. Vol. 38. P. C1-95–C1-101.
- [18] *Zener C.* // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 82. P. 403–405.
- [19] *Maignan A., Raveau B., Martin C.* et al. // *J. Sol. St. Chem.* 1999. Vol. 144. P. 224–227.
- [20] *Zhang N., Zhang S., Ding W.P.* et al. // *J. Sol. State Comm.* 1998. Vol. 107. P. 417–421.
- [21] *Вест А.Р.* Химия твердого тела. М., 1988. 558 с.