

УДК 621.318.1

Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением

Я. М. Муковский

ЯКОВ МОИСЕЕВИЧ МУКОВСКИЙ — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Московского государственного института стали и сплавов (Технологический университет) (МИСиС). Область научных интересов: физика твердого тела, магнетизм, сверхпроводимость, физическое материаловедение.

*117991 Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС, тел. (095)230-46-89, факс (095)236-54-95,
E-mail mukovskii@synt.misis.ru*

Введение

В настоящее время широкое внимание исследователей привлекает новый класс соединений, получивший название материалов с колоссальным магнетосопротивлением. Этот эффект, заключающийся в уменьшении электросопротивления материала на несколько порядков во внешнем магнитном поле, был обнаружен в легированных манганитах состава $\text{Ln}_x\text{A}_x\text{MnO}_{3+x}$, где Ln — редкоземельные элементы, А — щелочноземельные металлы [1]. Так, величина магнетосопротивления $\text{MR} = [R(0) - R(H)]/R(H)$ (где $R(H)$ — сопротивление в магнитном поле H) для пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, полученной лазерным распылением на подложке из LaAlO_3 , составляет 127000% при 77 К в магнитном поле 6 Тл.

Одним из очевидных преимуществ легированных манганитовых систем перед широко разрабатываемыми в настоящее время для создания материалов с высоким магнетосопротивлением слоистыми структурами, имеющими ферромагнитные и немагнитные слои, помимо большой величины MR являются довольно высокая температура, при которой наблюдается эффект колоссального магнетосопротивления (выше температуры жидкого азота), и возможность доведения ее до комнатной.

Манганиты используются в керамическом виде как высокотемпературные проводники и электроды термопар для электрохимических устройств, а также в качестве катализаторов. В этих материалах обнаружен магнитооптический эффект Фарадея, сравнимый по величине с эффектом в ферроиттриевом гранате. В связи с этим возник дополнительный интерес к легированным манганитам редкоземельных элементов как к перспективным материалам для создания на их основе цифровых микросхем с магнитооптическими преобразователями. Эти материалы рассматриваются также как перспективные для разработки спинового (управляемого магнитным полем) транзистора. В отличие от прототипов транзистора на основе слоистых металлических структур, работающих лишь при низких температурах и имеющих значительные токи утечки, спиновый транзистор на основе легированных манганитов лантана, обладающих не только колоссальным магнетосопротивлением, но и высоким абсолютным электрическим сопротивлением, может быть свободен от указанных не-

достатков. В легированных манганитах наблюдается также эффект спин-поляризованного туннелирования носителей зарядов, в том числе сверхпроводящих электронов, что открывает возможности разработки нового класса приборов, основанных на этом эффекте.

Значение эффекта колоссального магнетосопротивления не ограничивается практическим применением. С точки зрения фундаментальной науки он предоставляет широкие возможности для исследования физики сильно коррелированных систем, к числу которых относятся рассматриваемые вещества. Немаловажную роль в этой связи играет тот факт, что путем различного рода легирования и замещения можно в широких пределах варьировать такие параметры, как ширина электронных зон, степень их заполнения, а также энергия отдельных микроскопических взаимодействий. Исследование этих систем уже позволило открыть такие новые феномены как колоссальное магнетосопротивление и магнетосопротивление, обусловленное гранулярностью материала, а также помогло сформулировать такие важные физические концепции как двойное обменное взаимодействие и ян-теллеровский полярон.

Из огромного числа опубликованных работ по исследованию манганитов большая часть выполнена на керамических образцах, однако влияние значительного количества макродефектов в структуре таких образцов затрудняет физическую интерпретацию полученных результатов. Поэтому изучение свойств, непосредственно присущих самим соединениям, желательно проводить на совершенных монокристаллах или монокристаллических тонких пленках. Соответственно для практической реализации эффекта колоссального магнетосопротивления необходимо создание тонкопленочных технологий применительно к легированным манганитам.

В нашей работе в рамках научно-технической задачи создания новых материалов для чувствительных элементов магнитоуправляемых приборов разработаны методы получения образцов легированных манганитов в виде монокристаллов и тонких пленок и исследованы их магнитные и транспортные (электропроводящие) свойства.

Общая характеристика соединений $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

Соединения $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ в широком интервале содержания легирующего элемента А имеют структуру перовскита.

Легируемые манганиты в определенном интервале концентраций элемента А могут рассматриваться как непрерывный ряд твердых растворов между крайними соединениями, такими как, например LaMnO_3 и CaMnO_3 . Манганит лантана LaMnO_3 имеет моноклинную, орторомбическую или ромбоэдрическую элементарную ячейку (в зависимости от реального содержания кислорода) и является полупроводником во всем температурном интервале его существования. При понижении температуры происходит переход этого вещества в антиферромагнитное состояние.

В манганитах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ атом марганца имеет две степени окисления, Mn^{III} и Mn^{IV} , и по мере легирования элементом А происходит увеличение концентрации Mn^{IV} .

Mn^{3+} и Mn^{4+} имеют конфигурации $3d^4$ и $3d^3$, соответственно. При этом в некотором интервале концентраций x элементарная ячейка приближается к кубической и характер магнитного упорядочения становится ферромагнитным. В реальных манганитах идеальная кубическая структура искажена вследствие взаимного размерного несоответствия ионов Ln и А и эффекта Яна—Теллера, который приводит к искажению кислородного октаэдра MnO_6 . Это искажение, в свою очередь, вызывает расщепление двукратно вырожденного e_g -уровня ионов марганца, снимая вырождение, что приводит к понижению энергии системы. Комбинации искажений разного типа ведут к искаженной структуре с орторомбической, ромбоэдрической или даже моноклинной симметрией в зависимости от температуры и состава соединения. Обычно это решетки ромбической ($Pbnm$) или ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) симметрии. Характер искажений по-разному влияет на зонную структуру и, следовательно, на различные физические свойства соединений.

Решетки легированных манганитов могут содержать значительное количество вакансий. В работах [2, 3] показано, что позиции кислорода всегда заполнены, а вакансии располагаются в позициях атомов Ln (или А) и Mn, так что реальное соединение описывается формулой $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ (в литературе часто встречается формальное обозначение $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+y}$).

Как следует из фазовой диаграммы системы (детально она известна только для LaMnO_3 [4]), возможно существование соединений $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ с $0 < x < 0,2$. Количество вакансий (относительное содержание кислорода) зависит от режима термообработки материала.

Наибольший интерес с точки зрения использования эффекта колоссального магнетосопротивления представляют соединения $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $0,2 < x < 0,4$. При охлаждении их структура упорядочивается ферромагнитным образом (В-тип) и при температуре ниже температуры Кюри проводимость приобретает металлический характер. Для рассматриваемых соединений температура Кюри зависит от состава (x и y), эффект колоссального магнетосопротивления наблюдается в области ферромагнитного перехода (рис. 1).

Влияние ферромагнитного превращения на проводимость этих соединений может быть объяснено в рамках модели двойного обмена [5]. Согласно этой модели взаи-

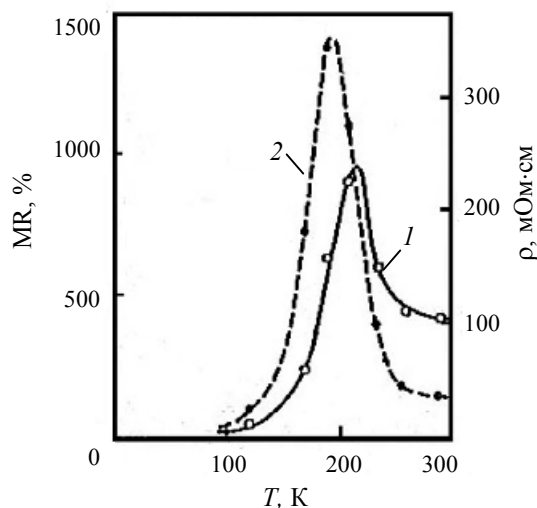


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления (I) и магнетосопротивления MR (2) для тонкопленочного образца $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ в магнитном поле 1 Тл [1]

модействие между ионами Mn осуществляется за счет обмена через ионы кислорода, причем взаимодействие $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ носит антиферромагнитный, а $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ — ферромагнитный характер. Вследствие этого высокая вероятность перескока носителей зарядов между Mn^{3+} и Mn^{4+} без переворота спина, когда материал находится в ферромагнитном состоянии. Поэтому при переходе в ферромагнитное состояние электросопротивление падает. Понижение температуры и приложение внешнего магнитного поля затрудняет переворот спинов, приводя к дальнейшему уменьшению сопротивления.

Однако такое качественное объяснение эффекта уменьшения электросопротивления не соответствует его наблюдаемому величине. Поскольку рассматриваемые соединения относятся к сильно коррелированным системам, в которых электронная, магнитная и решеточная подсистемы тесно взаимосвязаны, необходимо учитывать влияние решетки (фононов) на их свойства. Изменения магнитного порядка часто сопровождаются изменением кристаллической структуры соединения. Предлагаются также и другие объяснения поведения сопротивления в этих соединениях, основанные на концепции магнитных поляронов, различных видах и проявлениях структурной и магнитной неоднородности и др.

Магнитные свойства соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ изучались на керамических образцах, полученных методом спекания, в которых транспортные свойства в значительной степени определяются границами зерен, а также на объемных монокристаллических и тонкопленочных образцах. Показан вклад в магнетосопротивление границ зерен как на примере поликристаллов, так и за счет индивидуальной границы в тонкопленочных образцах.

В нашей работе изучены особенности процесса получения монокристаллических и тонкопленочных образцов легированных манганитов, определяющие их

формирование, и проведено комплексное исследование их физических свойств.

Получение монокристаллических и тонкопленочных образцов соединений $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

Монокристаллы. При выборе метода получения монокристаллов легированных манганитов редкоземельных элементов мы исходили из следующих положений:

— данные соединения принадлежат к сложным многокомпонентным оксидным системам, процессы фазообразования в которых зависят от парциального давления кислорода над реагирующими фазами [6,7];

— соединения типа $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_{3+z}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$) имеют широкую область гомогенности как по катионам, так и по кислороду;

— физические свойства манганитов лантаноидов чрезвычайно чувствительны к наличию примесей и включений посторонних фаз;

— рассматриваемые соединения имеют относительно высокую температуру плавления (1800—1900 °С), что создает трудности при выращивании монокристалла в случае использования для синтеза тиглей;

— для ряда методов физических исследований требуются монокристаллические образцы достаточно больших объемов, а если учесть, что многие исследования желательнее проводить на сериях образцов (например, с небольшим шагом по составу), то важную роль начинает играть скорость роста монокристаллов.

С учетом совокупности перечисленных факторов, нами был сделан выбор в пользу метода бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом [8], который исключает вероятность загрязнения кристаллов материалом тигля, обеспечивает относительно высокую скорость роста и позволяет получать кристаллы достаточно больших размеров удовлетворительного качества. Рост происходит в кристаллизационной камере, состоящей из кварцевой трубы, печи отжига и системы подачи рабочего газа. Характер кристаллизации оксидных систем в значительной степени зависит от парциального давления кислорода над расплавом. Использование кристаллизационной камеры позволяет проводить рост кристаллов в контролируемой атмосфере и таким образом изменять условия равновесия между расплавом и газовой фазой.

Исходный материал — заготовки $(\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ ($y < 1$) получают методом твердофазного синтеза из оксидов Ln_2O_3 , Mn_2O_3 (или Mn_3O_4) и карбонатов кальция, стронция или бария. Компоненты после предварительного прокаливания смешивают и спекают при 1300—1400 °С на воздухе в течение 40—60 ч под давлением $0,8\text{—}1,2 \cdot 10^8$ Па. Получают заготовки в форме цилиндров диаметром 3—10 мм и длиной 60—100 мм, плотностью 75—85% от теоретической (в случае низкой плотности проявляется эффект капиллярности, что сильно влияет на однородность синтезируемых кристаллов).

Установлено, что в процессе зонного переплава испаряется 3—5% Mn и это приводит к тому, что катионное соотношение $(\text{Ln}+\text{A})/\text{Mn}$ в жидкой зоне увеличивается по сравнению с исходным соотношением в заготовке. Отметим, что процесс роста из заготовок с $(\text{Ln}+\text{A})/\text{Mn} = 1$ ха-

рактеризуется крайней неустойчивостью и часто срывается.

Проблема устойчивого роста монокристаллов рассматриваемых соединений связана с существованием двух областей первичной кристаллизации: области, дефицитной по Mn, и области, дефицитной по La. Первичная кристаллизация из области дефицитной по Mn приводит к многофазной кристаллизации и срыву процесса роста. В случае легирования стронцием и не слишком сильного легирования кальцием (до $x = 0,1$) однофазные, не содержащие включений монокристаллические булы получаются в результате зонного переплава заготовок состава $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $y = 0,9\text{—}0,95$ [8]. При увеличении концентрации Ca до $x = 0,2$ композиционная нестабильность жидкой зоны приводит к образованию включений, а при $x = 0,3$ к срыву процесса роста. Это связано с тем, что коэффициент распределения Ca, как показано в [9], значительно отличается от единицы, вследствие чего Ca интенсивно оттесняется в жидкую зону, состав которой смещается в область первичной кристаллизации, дефицитной по Mn. Уменьшение парциального давления кислорода в ходе бестигельной зонной плавки приводит к увеличению коэффициента распределения Ca, что позволяет стабилизировать состав жидкой зоны. Такой подход был применен для выращивания монокристаллов соединений $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x = 0,1\text{—}0,3$ [10].

Полученные монокристаллы однофазны (в пределах точности рентгенофазового анализа). Однако существует серьезная проблема, связанная с концентрационной неоднородностью этих образцов. Вследствие эффекта оттеснения легирующего элемента в жидкую зону состав растущего кристалла на начальном этапе роста значительно отличается от состава заготовки. В ходе роста по мере накопления легирующего элемента в жидкой зоне состав растущего кристалла приближается к составу заготовки и, начиная с момента, когда устанавливается динамическое равновесие в системе питающий стержень—жидкая зона—растущий кристалл, остается неизменным. Чем выше степень легирования и чем меньше коэффициент распределения легирующего элемента, тем сильнее отклонение состава растущего кристалла от состава заготовки в начале процесса роста и дольше этап установления динамического равновесия. Наиболее сильно указанный эффект проявляется при выращивании монокристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$, $x > 0,2$.

Вследствие значительной неоднородности состава вдоль оси роста монокристаллической булы различаются электрофизические свойства образцов, вырезанных из различных ее частей. Для получения монокристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$, $x = 0,3$ с более однородным распределением элементов вдоль оси роста монокристалла нами был использован метод движущегося растворителя [9]. Процесс осуществляется следующим образом: на конце заготовки состава $(\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3})_{0,93}\text{MnO}_3$ формируется зона смещенного состава $(\text{La}_{0,5}\text{A}_{0,5})_{0,5}\text{MnO}_3$ объемом, равным приблизительно объему жидкой зоны. Параметры процесса роста сохраняются такими же, как в случае роста без растворителя. Изменение состава вдоль оси монокристалла, выращенного таким образом,

сказывается на его электрофизических свойствах лишь на участке 5—10 мм вблизи затравочной части. Кристаллографическое совершенство полученных монокристаллов довольно высокое: мозаичность не превышает $0,5^\circ$.

Легированные кристаллы манганитов лантана можно получать также методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, используя в качестве флэсков (растворителей) соединения Pb и Ba, растворители с другими легирующими элементами пока подобрать не удалось. Однако из-за высокой концентрации свинца в получаемых кристаллах $\text{Ln}_{1-x}(\text{Pb,A})_x\text{MnO}_3$ концентрация элемента А в соединениях обычно очень низкая, а кристаллы $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ имеют лишь фиксированное, определенное содержание Ba ($x = 0,22$).

Тонкие пленки. Тонкопленочные образцы получают методом лазерного или ионно-плазменного распыления. Метод лазерного распыления получил большое распространение благодаря простоте исполнения, однако качество пленок легче поддается контролю в случае ионно-плазменного распыления.

Нами был реализован метод ионно-плазменного магнетронного распыления в условиях постоянного тока с использованием системы сдвоенных катодов. Мишени распыляемых соединений в виде керамических дисков (диаметр 25 мм, толщина 2—3 мм) размещались на водоохлаждаемых катодах. В качестве рабочего газа использовался чистый аргон (99,9998%), а также аргоно-кислородная смесь $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1; 3:1; 2:1$. Подложками для растущих пленок служили монокристаллы перовскитоподобных соединений со слегка деформированной кубической ячейкой, такие как $\text{LaAlO}_3(001)$ ($a = 0,390$ нм), $\text{SrTiO}_3(001)$ ($a = 0,3915$ нм), $\text{NdGaO}_3(001)$ ($a = 0,385$ нм) с мозаичностью не более $0,5^\circ$, а также монокристаллы $\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$ с буферным слоем $\text{CeO}_2(001)$ ($a = 0,541$ нм) и $\text{Si}(001)$ с буферным слоем SiO_2 и др.

Все технологические операции проводились в вакуумной напылительной установке, созданной на основе универсальной автоматической установки вакуумной откачки УВН-70А-1. Под действием генерируемых в плазме электронов атомы рабочего газа, обычно аргона, ионизируются с образованием ионов Ar^+ , которые, ускоренные катодным потенциалом, выбивают атомы из мишени-катода, таким образом распыляя ее. Важно, что интенсивная плазма компактно располагается между катодами и не касается подложки. Это практически полностью устраняет бомбардировку растущей пленки как заряженными, так и нейтральными частицами (процессы перераспыления).

Рост пленок осуществлялся при рабочем давлении $(2-6) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. в смеси аргона и кислорода при повышении температуры подложки от 100 до 800 °С [11]. Скорость осаждения пленки при плотности тока разряда 18 mA/cm^2 и указанных давлениях рабочего газа составляет $0,3-0,4$ нм/с. Охлаждение пленок производилось в вакууме (остаточное давление $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст.) или в смеси аргона и кислорода при рабочем давлении. Некоторые пленки подвергали дополнительной термообработке: отжиг на воздухе при 600—800 °С в течение 30 мин или отжиг в вакуумной камере непосредственно по окончании процесса роста.

Свойства монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

Как отмечалось выше, исследование гораздо более совершенных в структурном отношении монокристаллических образцов в сравнении с поликристаллическими (керамическими) образцами позволяет наблюдать некоторые новые эффекты и более определенно связывать их с теми или иными физическими механизмами. Ниже приведены результаты изучения ряда свойств монокристаллов соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,2-0,3$), полученных нами методом бестигельной зонной плавки.

Магнитное превращение и электрический транспорт в $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [12]. Согласно многочисленным экспериментальным исследованиям переход металл—изолятор (МИ), характеризуемый температурой T_{MI} , очевидно, связанной с максимумом температурной зависимости сопротивления $\rho(T)$, наблюдаемым в манганитах с колоссальным магнетосопротивлением, совпадает с переходом их в ферромагнитное состояние (с температурой Кюри T_C) [13, 14]. Многие модели также предсказывают совпадение этих явлений, поскольку начало спинового упорядочения должно повлечь за собой снижение удельного сопротивления ρ при МИ-переходе [5, 14].

Наличие (или отсутствие) корреляции между T_C и T_{MI} для легированных манганитов редкоземельных элементов нами было исследовано на примере монокристалла $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Магнитный переход изучался различными методами: по измерениям магнитной восприимчивости на низкой частоте (135 Гц) с малой амплитудой поля (10^{-3} Тл) методом взаимной индукции; по намагниченности на магнитометре со сквидом в полях до 1 Тл; по спонтанной намагниченности, получаемой из данных ферромагнитного антирезонанса на частоте 10 ГГц. Соответственно получены значения для T_C 302 ± 2 , $300,5 \pm 1,5$ и 304 ± 3 К. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ этого монокристалла (рис. 2) показывает, что при охлаждении сопротивление достигает максимального значения $3,5 \cdot 10^{-5}$ Ом•м и падает до $7 \cdot 10^{-7}$ Ом•м при 5 К. При этом переход металл—изолятор обнаруживается при $T_{\text{MI}} = 318 \pm 2$ К, что значительно выше T_C , и $d\rho/dT$ соответствует металлической проводимости при магнитном переходе. Полученная зависимость $\rho(T)$ отклоняется от полупроводниковой зависимости при $T \sim 335$ К. Поскольку проявление металлического поведения связано со спиновым упорядочением, магнитные корреляции должны обнаруживаться при температурах, значительно выше начала образования дальнего порядка, т.е. выше температуры Кюри. Из результатов исследования электронного спинового резонанса на образце порошка, полученном из этого кристалла [15], следует, что температура Кюри—Вейса θ_p составляет 354 К. Можно заключить, что переход металл—изолятор начинается при возникновении близкодствующих магнитных корреляций, которые имеют место в температурном диапазоне $T_C < T < \theta_p$. Электросопротивление — свойство динамическое в том смысле, что оно определяется характерным временем перескока носителей заряда (или релаксации). Если это время соизмеримо с временем жизни магнитных корреляций, ближний порядок

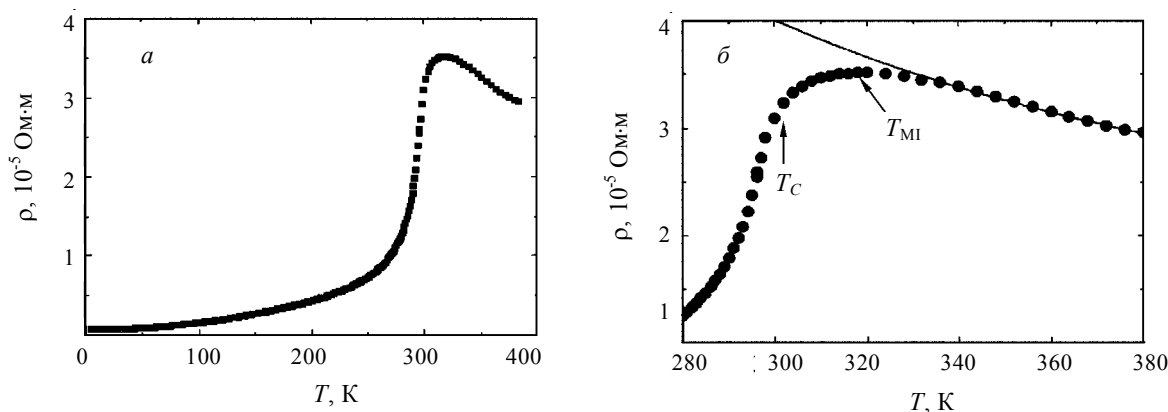


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления монокристалла $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$: *a* — в широком интервале температур; *б* — вблизи температуры перехода металл—изолятор T_{MI}

для носителей заряда эквивалентен статическому, и их делокализация происходит и в отсутствие дальнего порядка

Обнаруженное различие температур перехода металл—изолятор и точки Кюри следует учитывать при построении исчерпывающей теории материалов с колоссальным магнетосопротивлением.

Поведение электросопротивления соединения $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ в магнитном поле [16]. На рис. 3 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ монокристаллического образца $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ в магнитных полях от $H=0$ до 11 Тл при $H \perp c$ и $H \parallel c$ (c — кристаллографическая ось). В нулевом магнитном поле при изменении температуры от 4,2 К до $T_{\text{MI}} = 370$ К величина ρ возрастает в 155 раз. Магнитное поле частично подавляет наблюдаемый максимум на кривой $\rho(T)$ и сдвигает его в область более высоких температур.

Измерены зависимости величины магнеторезистивного эффекта

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(0)} \quad (1)$$

от величины магнитного поля и от температуры (рис. 4). При $T = 330$ К в поле 11 Тл магнеторезистивный эффект составляет 60% при $H \perp c$ и 70% при $H \parallel c$.

Анализ зависимости $\rho(T)$ показывает, что кривую $\rho(T)$ можно условно разбить на два температурных интервала: 4,2—200 К, где наблюдается медленное возрастание ρ с повышением температуры, и 250—300 К с очень резким ростом сопротивления.

В первом температурном интервале зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается уравнением:

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 \quad (2)$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Для монокристалла $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ экспериментальная кривая зависимости электросопротивления в этом температурном интервале, построенная в координатах $(\rho - \rho_0) - T^2$, имеет линейный характер. Сопротивление в этом интервале

изменяется в ≈ 9 раз; $\rho_0 \approx \rho_{4,2} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м; $a = 1,0 \cdot 10^{-10}$ Ом·м·К⁻².

Наблюдаемый квадратичный рост сопротивления манганита лантана невозможно объяснить электрон-электронным рассеянием по причине слишком большой

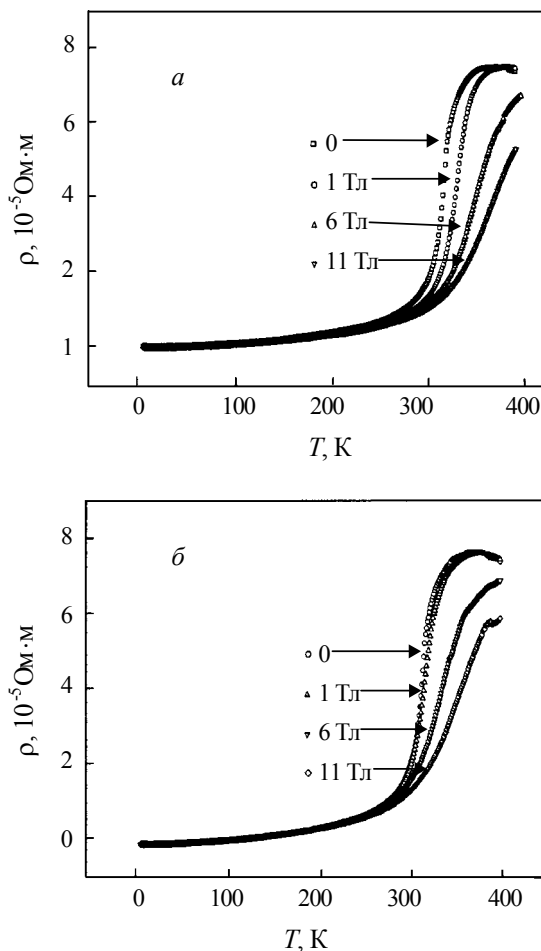


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления монокристалла $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ в магнитных полях различной величины при $H \perp c$ (*a*) и $H \parallel c$ (*б*)

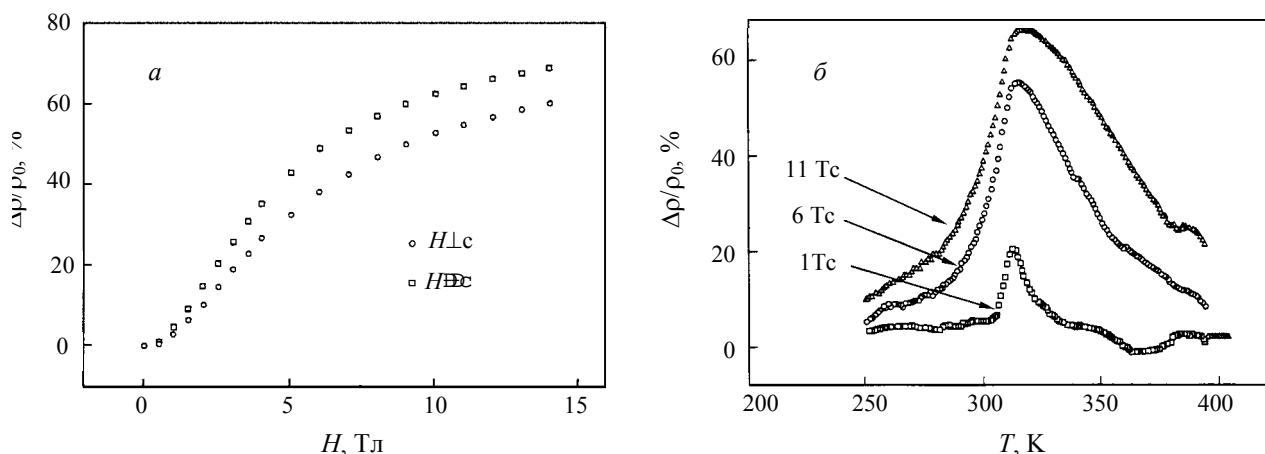


Рис. 4. Полевая зависимость магнеторезистивного эффекта $\Delta\rho/\rho_0$ монокристалла $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ при $T = 330$ К (а) и температурные зависимости $\Delta\rho/\rho_0$ в различных магнитных полях (б)

величины этого вклада по сравнению с таковым для других материалов, для которых вклад от этого механизма рассеяния хорошо изучен. Действительно, коэффициент a для $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$ на несколько порядков превышает обычные значения для металлов (10^{-13} — 10^{-14} Ом·м·К⁻² [17]).

Наиболее вероятной причиной квадратичного вклада температуры в увеличение удельного электросопротивления являются одномононные процессы рассеяния с перевертотом спина. Найденная нами зависимость коэффициента a от величины поля показывает, что магнитное поле до 11 Тл в пределах точности эксперимента не влияет на величину квадратичного вклада (чего следовало бы ожидать в рамках обсуждавшейся выше модели).

Во втором температурном интервале (250—300 К) сопротивление резко возрастает, а его температурную зависимость можно формально описать выражением:

$$\rho(T) \approx \exp(-T_0/T), \quad T_0 = 2780 \text{ К} \quad (3)$$

Такой зависимости в области металлической проводимости едва ли можно сопоставить какой-либо механизм рассеяния носителей тока, так что формулу (3) следует считать лишь аппроксимацией зависимости $\rho(T)$ с помощью простой функции. Если отвлечься от аналитического вида зависимости (3), то в рамках качественного анализа резкое увеличение электросопротивления в этом интервале температур можно объяснить следствием как сильного уменьшения концентрации носителей тока, так и снижения их подвижности.

Критические явления в ферромагнитном соединении $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [18]. Для исследований использовался однородной кристалл (параллелепипед размером $3 \times 5 \times 0,5$ мм³) с правильной стехиометрией. Ширина линии ферромагнитного резонанса Γ образца очень узкая (~ 50 Э при 340 К и 10 Гц) и, как следует из температурной зависимости Γ вблизи T_C , разброс значений T_C очень мал. Последний факт говорит о том, что данный образец является наилучшим по однородности среди всех известных монокристаллов этого класса соединений.

Для монокристалла $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ нами была измерена намагниченность на магнитометре со сквидом в температурном интервале от 340 до 370 К с шагом 2 К в магнитных полях от 0,01 до 5 Тл. Полученная серия изотерм намагниченности $M(H)$ в непосредственной близости от температуры Кюри ($T_C \sim 355$ К) демонстрирует непрерывный переход между парамагнетизмом и ферромагнетизмом. По результатам измерений начальной магнитной восприимчивости χ_0 и спонтанной намагниченности $M_s(0, T)$ (метод Аррота—Белова),

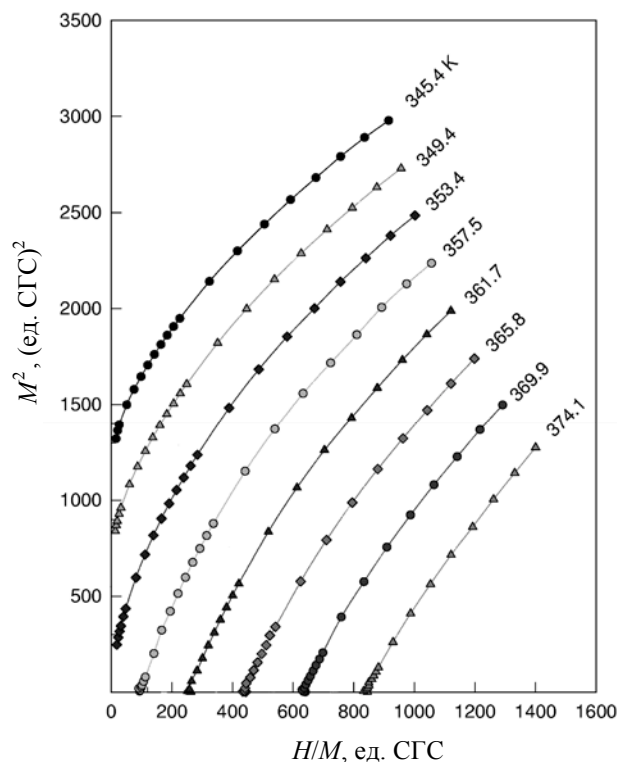


Рис. 5. Зависимости M^2 от $1/M$ для $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при разных температурах вблизи температуры Кюри ($T_C = 354,0$ К)

Таблица

Критические индексы соединения $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, Ni и теоретических моделей

Материал/теория	T_C , К	$10^3 T-T_C /T_C$	β	γ	δ	Ссылка
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$354,0 \pm 0,2$	2—30	$0,37 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,03$	$4,25 \pm 0,2$	Настоящая работа
Ni	627,4	4—20	$0,378 \pm 0,004$	$1,34 \pm 0,01$	$4,58 \pm 0,05$	[19]
	635,5	0,24—12	$0,395 \pm 0,01$	$1,345 \pm 0,01$	$4,35 \pm 0,06$	
Теория среднего поля			0,5	1,0	3,0	[19, 20]
3D модель Изинга			$0,325 \pm 0,002$	$1,241 \pm 0,002$	$4,82 \pm 0,02$	[19, 20]
3D модель Гейзенберга			$0,365 \pm 0,003$	$1,336 \pm 0,004$	$4,80 \pm 0,04$	[19, 20]

найдена зависимость M^2 от H/M (рис. 5). Температура Кюри T_C и критические индексы β , γ , и δ исследуемого монокристалла манганита, а также (для сравнения) никеля как классического ферромагнетика и ряда теоретических моделей приведены в таблице.

На основании полученных значений критических индексов было показано, что данные намагниченность-полетемпература ($M-H-T$) ниже и выше T_C универсальным образом описываются единым уравнением состояния, в котором выражение $M/(1 - T/T_C)^\beta$ однозначно связано с $H/(1 - T/T_C)^{\beta-\gamma}$. Отметим, что найденные значения критических индексов не полностью согласуются с моделью Гейзенберга. Более того, они не полностью согласуются и с другим универсальным классом, для которого обменное взаимодействие $J(r)$ меняется по закону между r^{-5} и $r^{-4,5}$.

Свойства тонких пленок соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$

элементов по глубине не обнаружено. Малое размерное несоответствие параметров пленки и подложек обеспечивало возможность эпитаксиального роста по оси, нормальной к плоскости подложки.

Рентгенографический анализ пленки (сканирование $\Theta-2\Theta$, ϕ -сканирование) обнаруживает только пики типа (00 l) и симметрию четвертого порядка пика (113), что свидетельствует о монокристалличности полученных пленок и эпитаксиальности их роста. Данные рентгеновской топографии позволяют говорить о соответствии блочной структуры пленки и подложки. Электронно-дифракционная картина свидетельствует о монокристалличности выращенных пленок и об их атомно-гладкой поверхности. Хорошее качество поверхности было подтверждено также при исследовании образцов на атомно-силовом микроскопе.

Проведено изучение влияния температуры подложки $\text{SrTiO}_3(001)$ на структуру растущих эпитаксиальных монокристаллических пленок легированных манганитов лантана. Методом дифракционного рентгеновского анализа пленок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ было обнаружено, что при повышении температуры пик (002) сдвигается в сторону меньших углов 2θ , что свидетельствует об увеличении параметра решетки манганита в направлении, нормальном

Структурные свойства. Образцы тонких пленок $\text{La}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{MnO}_3$, $x = 0,3$, толщиной 6—200 нм выращивались на ориентированных подложках $\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{LaAlO}_3(001)$, $\text{NdGaO}_3(001)$, $\text{CeO}_2(001)/\text{Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$. При температуре подложки менее 550 °С получаются поликристаллические пленки. В случае осаждения на холодную подложку (до 200 °С) кристаллический рост пленок вообще не наблюдался и эпитаксиальная структура не формировалась (отсутствие на рентгенограммах соответствующих пиков) [11, 21, 22].

Монокристаллические пленки хорошего качества получаются при осаждении на монокристаллические подложки при температуре выше 500 °С. Состав пленки (по данным обратного резерфордовского рассеяния и данным масс-спектропии вторичных ионов) совпадает (в пределах точности методов) с составом мишени. Интерфейс пленка-подложка (поверхность раздела) — резкий (в пределах точности методики 2 нм). Изменения концентрации к поверхности. В качестве возможных причин изменения параметра решетки можно выделить: а) изменение стехиометрического (а именно анионного) состава пленки с ростом температуры, что приводит к изменению средней степени окисления марганца и, как следствие, к изменению среднего значения параметра решетки; б) изменение степени деформации решетки пленки. Поскольку параметр решетки титаната стронция несколько больше, чем манганита (соответственно 0,3915 нм и 0,389 нм), решетка последнего при эпитаксиальном росте испытывает растягивающие напряжения в плоскости подложки, что в случае упругой деформации проявляется в уменьшении (по сравнению с объемными образцами) среднего значения параметра решетки в направлении, перпендикулярном плоскости подложки.

При полной или частичной замене Sr на Ca, имеющих меньший ионный радиус, изменения параметра решетки (при варьировании температуры подложки) носят тот же характер, т.е. наблюдаются смещения пика пленки в сторону соответствующего пика подложки.

В случае выращивания пленки манганита состава $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ на $\text{NdCaO}_3(001)$, параметры решетки которых практически полностью совпадают, при достаточно высокой температуре подложки (680°C) и быстром охлаждении напряжения в пленке не возникают. В пленке практически не обнаруживаются дефекты роста, обычные при росте методом импульсного лазерного испарения (дислокации, дефекты упаковки, антифазные границы и т.п.), что подтверждается измерениями методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Транспортные свойства эпитаксиальных тонких пленок. На рис. 6 на примере пленки состава $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ представлены типичные температурные зависимости электросопротивления для монокристаллических эпитаксиальных тонких пленок манганитов лантана (толщина порядка 100 нм). Как видно, на температурной зависимости электросопротивления обнаруживается максимум при температуре T_m . С повышением температуры подложки он сдвигается в область более высоких температур, причем, как отмечалось ранее, одновременно изменяются параметры решетки кристаллической пленки. При температурах вблизи T_m в эпитаксиальных пленках наблюдается значительный эффект магнетосопротивления (до 70% в поле $H = 0,11$ Тл и до 80000% в поле 6 Тл).

Уменьшение тетрагональных искажений элементарной ячейки приводит к увеличению среднего угла связи $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, и, следовательно, усиливается косвенное обменное взаимодействие ионов марганца. При этом невозможно однозначно связать рост параметра элементарной ячейки с изменением (уменьшением) количества кислорода в пленке, поскольку в этом случае наблюдался бы противоположный сдвиг максимумов электросопротивления вследствие роста концентрации кислородных вакансий.

Отметим также, что в пленках, термообработанных после напыления в вакууме (остаточное давление порядка 10^{-5} мм рт.ст.) или в рабочей атмосфере ($p_{\text{Ar}+\text{O}} = 4 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) при той же температуре, что и температура процесса напыления, наблюдаются такие же изменения, а именно, высота пика $R(T)$ уменьшается, а сам пик сдвигается в

область более высоких температур. Причем эти изменения тем значительнее, чем продолжительнее время термообработки, но они наиболее существенны в течение первых 10 мин термообработки. Данный факт подтверждает сильное влияние напряжений в пленке на ее транспортные, а также магнитные свойства (T_C).

Внутренние напряжения, возникающие в тонких пленках, полученных путем напыления в вакууме, могут иметь различную природу. Часть из них обусловлена различием в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки, проявляющимся при одновременном охлаждении, а также различием параметров решетки. Эта обратимая и изотропная часть внутренних напряжений может оказаться как меньше, так и больше внутренних напряжений, вызванных необратимыми процессами. Возникающие при росте пленки многочисленные дефекты решетки упорядочиваются в процессе наслоения атомов на подложку и после его окончания приводят к возникновению внутренних напряжений, которые частично могут сниматься отжигом. Большая подвижность атомов на стадии роста пленки при высоких температурах подложки резко снижает число дефектов, понижая тем самым внутренние напряжения. Размерные несоответствия параметров решеток пленки и подложки также дают свой вклад в напряжения, который, как мы полагаем, является основным в рассматриваемом интервале температур подложки.

На тенденцию изменений резистивных свойств не влияет то, какие напряжения — растягивающие или сжимающие, привносятся из-за несоответствия параметров решетки a пленки и подложки. Температуры T_m и T_C при изменении температуры подложки одинаковым образом изменяются для $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ и для $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ (в первом случае $a_{\text{пленки}} < a_{\text{подложки}}$, во втором $a_{\text{пленки}} > a_{\text{подложки}}$).

Аналогичные изменения наблюдаются и при изменении толщины эпитаксиальных пленок

(снижение T_C и T_m с уменьшением толщины). Они перестают наблюдаться лишь при толщине пленок ~ 100 нм и более (присутствие подложки при несоответствии параметров решетки пленки и подложки на 1,5—2% сказывается до толщин ~ 60 —70 нм). Зависимость средней величины напряжений в эпитаксиальных пленках манганитов от толщины и ее влияние на их физические свойства подтверждаются еще и тем, что, во-первых, в поликристаллических тонких пленках, выращенных на аморфных подложках (см. ниже), этот эффект не наблюдается и, во-вторых, при уменьшении размерного несоответствия (например, выращивание пленки на $\text{NdGaO}_3(100)$) эффект снижается.

Транспортные свойства поликристаллических тонких пленок. На рис. 7 представлены температурные зависимости электросопротивления поликристаллических пленок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, выращенных при температурах подложки $T_S \leq 550^\circ\text{C}$. С ростом T_S от 430 до 550°C на кривой $R(T)$ наблюдаются изменения, связанные с повышением структурного качества пленок: максимум электросопротивления уменьшается и сдвигается в область более высоких температур, в отличие от пленок, выращенных при высоких температурах ($T_S \geq 550^\circ\text{C}$), когда $T_m \approx T_C$ (в рассматриваемом случае T_m значительно ниже T_C). Для пленки,

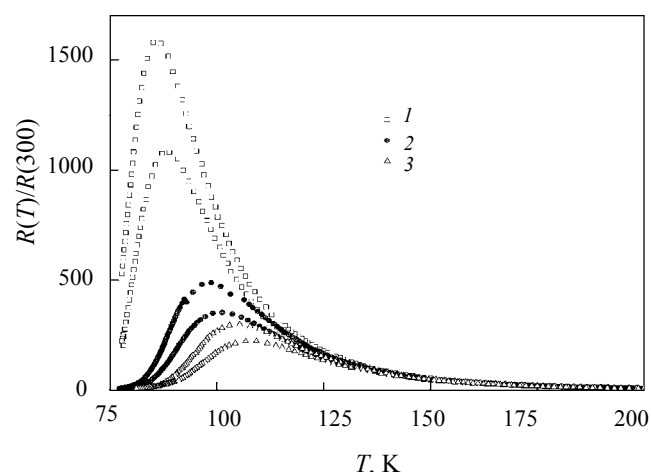


Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления эпитаксиальных тонких пленок $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, выращенных при разных температурах подложки:

1 — 550°C ; 2 — 570°C ; 3 — 600°C . Каждая пара кривых соответствует нулевому внешнему магнитному полю (верхние кривые) и полю $0,11$ Тл (нижние кривые).

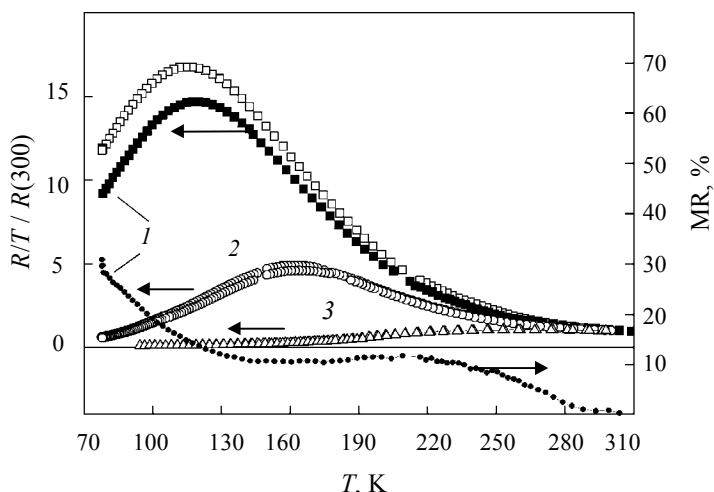


Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления поликристаллических тонких пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, выращенных при температурах подложки 430 °C (1), 480 °C (2), 550 °C (3), и магнетосопротивления MR в поле $H = 0,11$ Тл для пленки (1)

выращенной при 430 °C, на температурной зависимости магнетосопротивления MR вместо максимума вблизи T_M и T_C , что характерно в случае роста при высоких температурах, обнаруживается максимум при $T \approx T_C > T_M$, который связан, вероятно, с неоднородностью зерен. Следует отметить также значительный рост MR при низких температурах. Этот эффект не проявляется в случае температуры подложки ~550 °C, начиная с которой получают монокристаллические пленки.

При указанных условиях роста (т.е. на монокристаллической подложке при не слишком низких температурах) вклад в изменение резистивных и магнеторезистивных свойств пленки дают не только структурно неупорядоченные области и связанные с ними напряжения, но и напряжения, обусловленные размерным несоответствием решеток пленки и подложки, поскольку области эпитаксиального роста по-прежнему остаются. Подтверждением этого является довольно сильная зависимость резистивных свойств пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, выращенных при 430 °C, от толщины.

При росте на подложках, не допускающих структурного соответствия, таких как $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ и $\text{YSZ}/\text{Si}(100)$, получаются пленки с сильно текстурованной поликристаллической структурой с осью текстуры [110]. В этом случае выращивание пленки осуществляли при температурах ниже 650 °C, чтобы не допустить размытия поверхности раздела пленка/подложка вследствие взаимной диффузии материалов пленки и подложки. Размытость электронограммы поликристаллической пленки позволяет оценить средний размер зерна (он составляет несколько десятков нанометров). Кроме того, вид электронограммы от буферного слоя оксида кремния позволяет сделать заключение об аморфности поверхности слоя толщины порядка 100 нм.

При сравнении температурных зависимостей электросопротивления поликристаллических пленок с аналогичными зависимостями для монокристаллических пленок выявляются следующие различия: удельное электросопротивление поликристаллических пленок в десятки раз выше, переход в них металл—изолятор и магнитный переход растянуты по температуре.

В поликристаллических пленках, рост которых в данном случае происходит не эпитаксиально, отсутствуют напряжения, возникающие вследствие несоответствия параметров решетки пленки и подложки. Поэтому все наблюдаемые отличия от свойств объемных монокристаллов следует отнести на счет границ зерен, которые вносят значительный вклад в рассеяние носителей тока. Повышение температуры подложки приводит к увеличению размера зерна, понижению плотности границ и, как следствие, наблюдается рост температуры максимума электросопротивления T_M . В качестве механизмов рассеяния носителей тока могут выступать:

- спин-зависимое туннелирование электронов через границу зерна, при этом потенциальный барьер может возникать как из-за сильной неоднородности границ зерна, так и вследствие разориентации магнитных моментов соседних зерен в ферромагнитной области;

- рассеяние на различных неоднородностях, присутствующих в границах зерен (спиновых, структурных и т.п.).

При этом потенциальный барьер может возникнуть не только непосредственно на границе, но и внутри зерна при наличии в нем поверхностного слоя, свойства которого несколько отличаются от свойств тела зерна. Этот же фактор (неоднородность зерна) предположительно является причиной магнитного упрочнения поликристаллов легированных манганитов с уменьшением размера кристаллитов, когда вклад поверхностных слоев зерен с сильным спиновым беспорядком растет.

При достаточной толщине границ, когда туннелирование носителей невозможно, можно говорить и о наличии на границе отличной от зерна фазы с пониженной проводимостью, например фазы с большим дефицитом по кислороду. В этом случае граница также может существенно влиять на транспортные свойства пленки.

Влияние границ сказывается и на магнетосопротивлении пленок. Как отмечалось выше, для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ($T_S < 550$ °C) на температурной зависимости магнетосопротивления в области низких температур наблюдается значительный рост этой величины (см. рис. 7). Аналогичный рост магнетосопротивления характерен и для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, однако в последних отсутствует высокотемпературный максимум MR, что, по-видимому, связано с различным размером зерен. При сильной неоднородности тела зерна или (и) малых его размерах, т.е. при основном вкладе в магнитотранспорт пограничных областей (в том числе самих границ), этот максимум может быть слабо выражен, либо вовсе отсутствовать. Низкотемпературный рост магнетосопротивления для поликристаллических пленок дает основание предположить сильное спин-поляризованное рассеяние на границах зерен.

Заключение

На основании проведенных исследований разработана лабораторная технология получения тонкопленочных образцов легированных манганитов лантана магне-

тронным методом, позволяющая управлять их физическими параметрами, и лабораторная технология получения кристаллически совершенных объемных монокристаллических образцов легированных манганитов лантана методом бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Определены конкретные режимы роста для каждого соединения.

Этими методами получены объемные монокристаллы и тонкопленочные образцы соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+y}$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $0 < x < 0,35$, обладающие колоссальным магнетосопротивлением MR в широком интервале температур. Максимальные значения MR наблюдаются для тонкопленочных поликристаллических образцов (70% в магнитном поле 0,11 Тл и 80000% в поле 6 Тл при $T = 130 \text{ K}$).

Высокое качество образцов, достигаемое по разработанным технологиям, позволяет рекомендовать легированные манганиты лантана в качестве материала для изготовления датчиков магнитного поля и устройств, управляемых магнитным полем.

* * *

Автор выражает благодарность А.А. Арсенову, С.Г. Карабашеву, А.С. Нигматулину, А.В. Шматку, А.Д. Шулятеву и всем другим сотрудникам лаборатории синтеза и изучения материалов с новыми физическими свойствами Московского государственного института стали и сплавов, а также сотрудникам организаций-соисполнителей, которые принимали участие в проведении работы. Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 636-97).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. e. a. Science, 1994, v.264, p. 413.
2. Van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P., Helmodt R.B. J. of Solid State Chem., 1994, v. 110, p. 100.
3. van Roosmalen J.A.M., Cordfunke E.H.P. J. Ibid., 1994, v. 110, p. 106.
4. van Roosmalen J.A.M., Van Vlaaderen P., Cordfunke E.H.P. e. a. Ibid., 1995, v. 114, p. 516.
5. Zener C. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 403.
6. Рубинчик Я.С., Проскурина С.А., Павлюченко М.М. Неорган. материалы, 1973, д. IX, № 11, с. 1952.
7. Borlera M.L., Abbatista F. J. Less-Common Metals, 1983, v. 92, p. 55.
8. Balbashov A.M., Karabashev S.G., Mukovskii Y.M., Zverkov S.A. J. Crystal Growth., 1996, v. 167, p. 365.
9. Shulyatev D.A., Karabashev S.G., Arsenov A.A., Mukovskii Ya.M. Ibid., 1999, v. 198/199, p. 511.
10. Бебенин Н.П., Зайнулина П.И., Машкауцан В.В. и др. Э. ýêññãð. è òãñð. ðèçèèèè, 2000, т. 117, с. 1181.
11. Козлов В.А., Муковский Я.М., Урман О.М., Шматок А.В. Письма в ЖЭТФ, 1996, т. 22, с. 5.
12. Lofland S.E., Bhagat S.M., Greene R.L. e. a. Phys. Rev B, 1997, v. 56, p. 13705.
13. Hwang H.Y., Cheong S-W., Radaelli P.G. e. a. Phys. Rev. Lett., 1995, v. 75, p. 914.
14. Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I. Ibid., 1995, v. 74, p. 51455.
15. Lofland S.E., Bhagat S.M., Shulyatev D.A. e. a. Phys. Lett. A, 1997, v. 233, p. 476.
16. Архипов В.Е., Дякина В.П., Карабашев С.Г., Муковский Я.М. и др. Физика металлов и металловедение, 1997, т. 84, с. 638.
17. Старцев В.Е., Устинов В.В., Дякина В.П. Физ. низк. температур, 1996, т. 22, с. 943.
18. Ghosh K., Lobb C.J., Greene R.L. e. a. Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, p. 4740.
19. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973, с. 420.
20. Fisher M.E., Shang-Keng Ma, Nickel B.C. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 917.
21. Kozlov V.A., Mukovskii Ya.M., Ionov A.M. Phys. Low-Dim. Struct., 1995, v. 10/11, p. 13.
22. Mukovskii Ya.M., Shmatok A.V. J. Mag. Mag. Mat., 1999, v. 196—197, p. 136.