Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 5, с. 293 – 298 © 2011 г. 10 марта

Структурные аномалии в $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ при низких температурах

А. М. Балагуров[1)], *И. А. Бобриков*, *В. Ю. Помякушин*[+], *Е. В. Помякушина*[*], *Д. В. Шептяков*[+], *И. О. Троянчук*[∇]

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

[+]*Laboratory for Neutron Scattering, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland*

[*]*Laboratory for Developments and Methods, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland*

[∇]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Белоруссия*

Поступила в редакцию 25 января 2011 г.

С помощью дифракции нейтронов изучены магнитная и кристаллическая структуры металлического ферромагнетика $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$. Показано, что при температурах ниже 150 К происходит его мезоскопическое расслоение на две кристаллические фазы с разной пространственной симметрией и разным направлением магнитной кристаллографической анизотропии. Расслоение сохраняется вплоть до 1.5 К, причем при температурах ниже 90 К низкосимметричная фаза занимает около 80% объема. Основным структурным различием фаз является конфигурация атомов кислорода вокруг празеодима и, в некоторой степени, кобальта. Ферромагнитная структура ($\mu_{Co} \approx 1.7\,\mu_B$ при 1.5 К) возникает при 234 К с моментом, лежащим в базисной плоскости структуры, тогда как ниже 130 К возникает компонента вдоль длинной оси ячейки. Возникновение новой структурной фазы и смена ориентации магнитного момента объясняют аномалии физических и магнитных свойств этого соединения, наблюдавшиеся ранее при температурах ~ 120 К.

1. Введение. Атомная и магнитная структуры сложных перовскитных оксидов переходных металлов (манганитов и кобальтитов) типа $A_{1-x}A'_xBO_3$, где A и A′ – редкоземельный и щелочноземельный элементы, B = Mn или Co, уже более 15 лет активно изучаются самыми разными экспериментальными методами. Выбор того или иного редкоземельного элемента или комбинации нескольких разных элементов сводится, как правило, к желанию подобрать необходимую величину среднего радиуса A-катиона, $\langle r_A \rangle$, которая во многом определяет физические свойства соединения. Например, в работе [1] показано, что общие свойства (включая тип магнитного упорядочения) составов $A_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ остаются весьма близкими, если в качестве A-катиона используется Sm, или смесь $(Nd_{0.544}Tb_{0.456})$ с таким же, как у Sm средним ионным радиусом.

Однако еще в исследованиях ВТСП было замечено, что соединения с празеодимом ведут себя иначе, чем с другими редкоземельными элементами, причем аномальное поведение Pr-содержащих перовскитов обычно проявляется при сравнительно низких температурах. На особые свойства сложных оксидов кобальта с Pr внимание было обращено сравнительно недавно, но уже накоплен необходимый для анализа экспериментальный материал. Так, магнитные исследования состава $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, (далее PSCO) показали [2], что в нем наблюдаются два фазовых перехода при $T_C \approx 226$ К и $T_A \approx 120$ К, тогда как в соединениях с другими редкоземельными катионами есть только один высокотемпературный переход, при котором возникает ферромагнитное упорядочение. При T_A ферромагнитная структура сохраняется, но наблюдается до сих пор непонятое аномальное поведение намагниченности во внешнем магнитном поле. Оба перехода проявляют себя в зависимости теплоемкости от температуры (в нулевом магнитном поле), а при T_A в PSCO были найдены аномалии упругих свойств [3], что указывает на перестройку структуры, но какого-либо изменения симметрии обнаружено не было. В составе $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ (далее PCCO) при $T \approx 75$ К есть аномалии физических свойств (переход метал – изолятор) и заметная перестройка структуры [4], которые отсутствуют в составе $La_{1/6}Nd_{1/3}Ca_{0.5}CoO_3$, имеющем такой же средний радиус A-катиона. В обоих случаях, то есть для составов с Ca и Sr, совокупность наблюдавшихся низкотемпературных аномалий не позволяла объяснить их факторами, найденными ранее в манганитах, или переходом кобальта в другое спиновое состояние и была привлечена гипотеза об изменении электронной конфигурации празеодима с образованием ковалентной связи между празеодимом и кислородом [3 – 5]. Эта идея была поддержана в работе [6], в которой в PSCO в диапазоне температур от 100 до 150 К обнаружена перестройка длин связей (Pr,Sr) – O, что было авторами связано с возникновением магнитной аномалии, заключающейся в изменении константы

[1)]e-mail: bala@nf.jinr.ru

магнитной кристаллографической анизотропии и направления легкой оси намагничивания.

На ведущую роль электронных эффектов в наблюдающихся магнитных аномалиях, возникающих при образовании новых Pr–O связей, могут указывать и результаты изучения соединения $PrAlO_3$ (см., [7] и ссылки в ней). В этом соединении обнаружены сходные с PSCO последовательность структурных переходов и аномалия в упругих свойствах при 118 К. Поскольку в $PrAlO_3$ нет каких-либо магнитных переходов, то причину низкотемпературных аномалий следует искать в изменении конфигурации кислорода относительно А- и В-катионов. Действительно, ЭПР эксперименты с $PrAlO_3$ [8] показали, что при 118 К изменяется угол наклона октаэдров AlO_6, и это должно приводить к понижению симметрии ячейки до триклинной, хотя проведенный в [7] нейтронный дифракционный анализ температурного поведения структурных параметров $PrAlO_3$ не выявил чего-то необычного в области температур ниже 150 К.

Таким образом, есть основания считать, что наблюдающиеся в $PrAlO_3$, PSCO и, возможно, в PCCO низкотемпературные аномалии в физических свойствах связаны с общей причиной, а именно, с формированием новых устойчивых химических связей и следует искать структурные проявления этого эффекта. В принципе, они уже были найдены в нашей недавней работе [9], где было показано, что данные, полученные с помощью дифракции синхротронного излучения и особенно нейтронов с очень высоким разрешением, позволяют утверждать, что в PSCO ниже T_A происходит изменение симметрии кристалла. Экспериментальные результаты, представленные в [9], носили предварительный характер и относились только к геометрии кристаллической решетки. В настоящей работе мы сообщаем результаты более детальных дифракционных экспериментов, проведенных на заново синтезированном образце, позволивших получить информацию об атомной и магнитной структурах PSCO в области низких температур. Анализ всех имеющихся данных позволяет утверждать, что в $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ при температурах ниже 150 К происходит расслоение кристалла на две фазы с разной симметрией и разными (хотя и близкими) атомной и магнитной структурами. Основным структурным различием между фазами является конфигурация кубооктаэдра $(Pr,Sr)O_{12}$, а наблюдавшиеся в предыдущих работах в области 120 К аномалии в магнитных и упругих свойствах являются следствием перестройки кислородного окружения (Pr,Sr) и, в некоторой степени, Co.

2. Эксперимент. Синтез порошка $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ был проведен в PSI (Швейцария) по обычной керамической технологии из Pr_6O_{11}, Co_3O_4 и $SrCO_3$. После высушивания и смешивания в необходимой пропорции исходных компонентов спекание керамики проводилось на воздухе при температурах 950–1000 °C. Последние два отжига осуществлялись в потоке кислорода при 1150 °C (50 ч) и 1180 °C (40 ч) с последующим медленным охлаждением. Рентгеновский фазовый анализ показал практически однофазный состав с небольшими примесями CoO и Pr_2CoO_4.

Нейтронные дифракционные спектры PSCO измерялись на установках HRPT и DMC, работающих на постоянной длине волны на источнике SINQ (PSI, Швейцария). HRPT ($\lambda_0 = 1.494$ Å) является дифрактометром высокого разрешения (в минимуме кривой разрешения $\Delta d/d \approx 0.001$), что позволило провести структурный анализ сосуществующих фаз. На DMC ($\lambda_0 = 2.45$ Å) определялся магнитный вклад в дифракционные спектры. Измерение спектров проводилось в диапазоне температур от 1.5–300 К в режиме нагрева образца.

Анализ данных выполнялся с помощью программ MRIA [10] и FullProf [11], с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Пример измеренного и обработанного по методу Ритвельда нейтронного дифракционного спектра показан на рис.1. Иллюстрация температурной эволюции спектров приведена в нашей предыдущей работе [9].

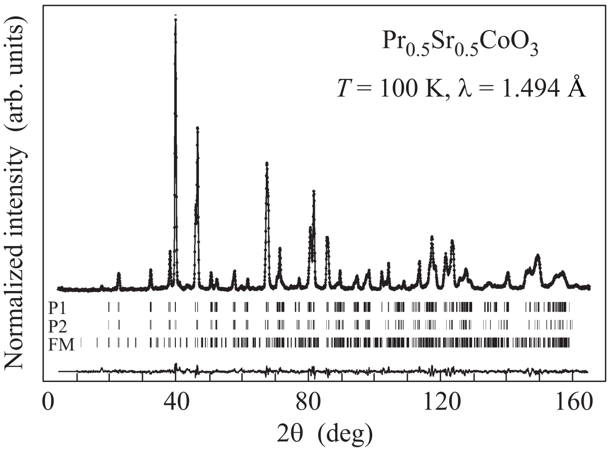

Рис.1. Нейтронный дифракционный спектр $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, измеренный на HRPT/SINQ при $T = 100$ К и обработанный по методу Ритвельда. Вертикальные штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков в структурных фазах $I\bar{1}$ и $Imma$ и в ферромагнитной фазе (сверху вниз)

3. Обработка экспериментальных данных. Для температур выше 300 К основные структурные данные для PSCO получены в [9], согласно которым при $T > 800$ К PSCO находится в кубической фазе (пр. гр. $Pm3m$, $a = 3.8643$ Å при 973 К) с регулярными октаэдрами CoO_6. При понижении температуры в районе 800 К происходит переход в ромбоэдрическую фазу, метрика решетки которой лишь слегка отличается от кубической ($\alpha \approx 60.3°$ вместо 60°), а октаэдры CoO_6 остаются регулярными. Около 300 К появляются признаки менее симметричной фазы, которая нами была интерпретирована как ромбическая объемно-центрированная (пр. гр. $Imma$), тогда как в других работах структуре приписывается моноклинная симметрия $P2_1/n$ [3, 12] или $I2/a$ [6]. Ромбическая фаза является основной вплоть до 120 К, то есть до температуры второго магнитного перехода. В работе [9] на основе данных, полученных на дифрактометре по времени пролета HRFD в Дубне и источнике синхротронного излучения SLS (PSI, линия MSB), показано, что в PSCO при $T \approx 150$ К возникает новая фаза, симметрия которой была определена как триклинная. Ее содержание в объеме образца постепенно нарастает и при 100 К составляет около 70%. Особенностью новой низкосимметричной фазы является то, что искажение метрики проявляется только в расщеплении уже имеющихся пиков, явно выраженных дополнительных дифракционных пиков не наблюдается. Это, как показал последующий расчет, связано с малостью отклонения положений атомов от позиций в фазе $Imma$ и, как следствие, с малой величиной соответствующих структурных факторов.

Максимальные различия метрики решетки новой фазы от ортогональной наблюдаются в интервале температур от 150 до 100 К, тогда как ниже 80 К отличия углов от 90° не превышают 0.2°. Таким образом, основным вариантом обработки дифракционных спектров при $T < 150$ К являлась комбинация пространственных групп $Imma + I\bar{1}$ с примерно одинаковым объемом элементарных ячеек. Выбор групп с объемной центровкой не вызывает сомнений, так как отсутствуют какие-либо признаки пиков с $h+k+l \neq 2n$. Проверялись и другие варианты выбора пространственных групп, а именно, $I2/a$ (как в работе [6]), $I2/a + Imma$, $I4/mcm + Imma$. Все они приводили к заметно худшим факторам согласия (χ^2 и весовому R-фактору, R_w), чем $Imma + I\bar{1}$. Например, для спектра, измеренного при $T = 100$ К со статистическим R-фактором $R_e = 3.5\%$, обработка в группе $I2/a$ приводит к $\chi^2 = 6.0$, $R_w = 8.5\%$, для комбинации $Imma + I2/a$ получено $\chi^2 = 3.9$, $R_w = 6.8\%$, для комбинации $Imma + I4/mcm$ получено $\chi^2 = 4.8$, $R_w = 7.6\%$, в то время как основной вариант $Imma+I\bar{1}$ дает $\chi^2 = 2.8$, $R_w = 5.8\%$. Сравнимое с основным вариантом качество обработки спектров получается для комбинации $Imma + I4/mcm$ в сочетании с сильными анизотропными уширениями дифракционных пиков. Для большей надежности выводов температурные зависимости параметров атомной структуры были получены и для этой комбинации пространственных групп. Сильных эффектов уширения пиков из-за размерного фактора не наблюдалось, так как средние характерные размеры доменов сосуществующих фаз составляют около 1000 Å.

4. Атомная структура. Зависимости от температуры линейных параметров элементарных ячеек для всех наблюдающихся в PSCO кристаллических фаз приведены в работе [9]. На рис.2 показаны полученные на HRPT новые данные (включая угловые параметры) для низкосимметричной фазы. Видно, что ортогональность кристаллической решетки нарушается, в основном, в области температур выше 80 К. Ниже этой температуры, отвлекаясь от отличия углов ячейки α, β и γ от 90°, структуру PSCO можно считать псевдотетрагональной (ввиду близости параметров a и c) или псевдомоноклинной, если принять во внимание заметное отличие угла β от 90°. Двухфазное состояние образца ($Imma + I\bar{1}$) отчетливо наблюдается уже при температурах ниже 170 К. При 120 К доли объема образца, занимаемые $Imma$ и $I\bar{1}$ фазами, составляют 35% и 65%, а ниже 40 К и вплоть до гелиевых температур объем новой фазы стабилизируется на уровне 80%.

При уточнении атомной структуры одной из проблем являются значительные корреляции между координатами отдельных атомов, что связано с большим числом одновременно уточняемых структурных параметров двух фаз, тем не менее, общие закономерности их температурного поведения прослеживаются довольно ясно, особенно на усредненных зависимостях. В ромбической фазе октаэдры CoO_6 являются практически регулярными, расстояния Co–O близки между собой и только слегка изменяются с температурой. Параметр $\sigma_{JT} = [1/3 \cdot \sum((\text{Co–O})_i - \langle \text{Co–O} \rangle)^2]^{1/2}$, который характеризует отклонение октаэдров от регулярной формы, при комнатной температуре близок к 0.001 Å (в $LaCoO_3$ $\sigma_{JT} \equiv 0$, а в $LaMnO_3$ $\sigma_{JT} \approx 0.1$ Å). В низкотемпературной фазе σ_{JT} возрастает до ≈ 0.02 Å в основном за счет удлинения связи Co–O1 в апикальном направлении. Изменение среднего расстояния Co–O по абсолютной величине очень мало ($\Delta l \approx 0.002$ Å), однако выраже-

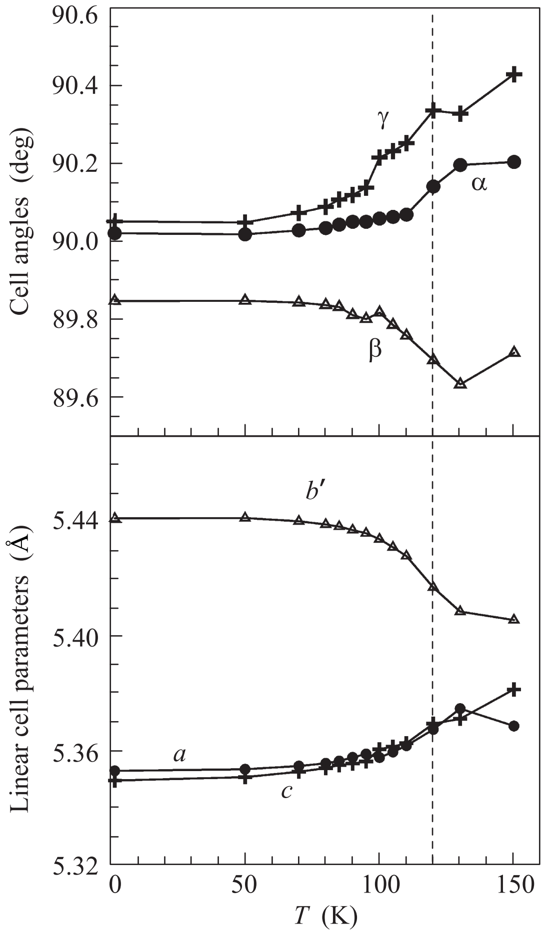

Рис.2. Зависимости от температуры линейных и угловых параметров элементарной ячейки $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ в низкотемпературной триклинной ($I\bar{1}$) фазе ($b' = b/\sqrt{2}$). Условная граница между фазами показана штриховой линией. Статистические ошибки параметров меньше размера символов. На рис.2, 3 и 4 линии через экспериментальные точки проведены для удобства восприятия

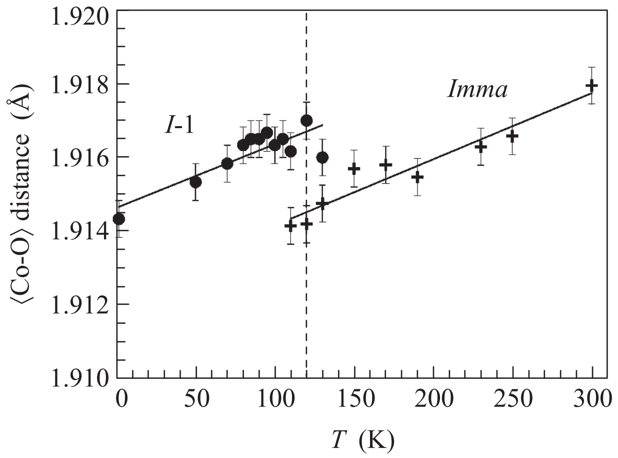

Рис.3. Зависимость от температуры среднего расстояния Co–O в октаэдрах CoO_6 в ромбической ($Imma$) и триклинной ($I\bar{1}$) фазах. Условная граница между фазами показана штриховой линией

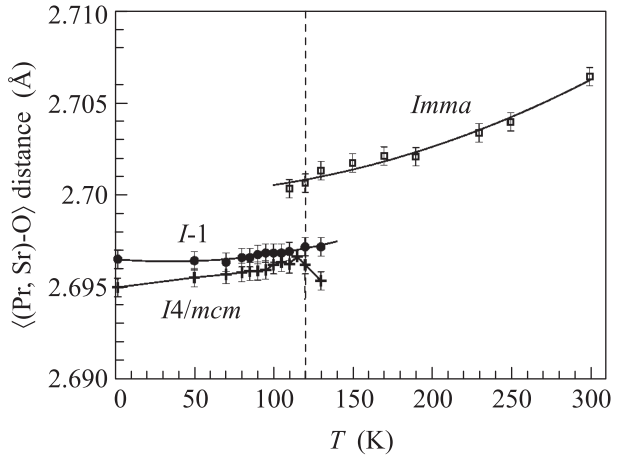

Рис.4. Зависимость от температуры среднего расстояния (Pr,Sr)–O в кубооктаэдре $(Pr,Sr)O_{12}$в ромбической ($Imma$) и низкотемпературной ($I\bar{1}$) фазах. Для низкой температуры показаны два варианта обработки данных – $Imma + I\bar{1}$ (круги) и $I4/mcm + Imma$ (кресты). Условная граница между фазами показана штриховой линией

но ясно (рис.3). Столь же определенно наблюдаются изменения в структуре кубооктаэдра $(Pr,Sr)O_{12}$ (рис.4), причем результат почти не зависит от варианта использованной комбинации пространственных групп для смеси фаз. В отличие от связей между кобальтом и кислородом среднее расстояние (Pr,Sr)–O несколько уменьшается ($\Delta l \approx 0.005$ Å).

5. Магнитная структура. Уточнение ферромагнитной структуры PSCO проводилось по данным, полученным на дифрактометре DMC. Обработка нейтронограмм велась в тетрагональной $I4/mcm$ (от 1.5 до 220 К) и ромбической $Imma$ (от 220 до 300 К) пространственных группах, так как разрешающая способность DMC недостаточна для наблюдения небольших искажений кристаллической решетки. Зависимость от температуры упорядоченного магнитного момента кобальта и ее описание феноменологической формулой $\mu(T) = \mu(0)[1 - (T/T_C)^q]^\beta$ показаны на рис.5. Получены следующие значения параметров и их стандартных отклонений: $\mu_{Co} = (1.75 \pm 0.02)\mu_B$, $T_C = (234 \pm 2)$ К, $q = 1.8 \pm 0.2$, $\beta = 0.31 \pm 0.03$. Из рис.5 видно, что в зависимости полного упорядоченного момента кобальта от температуры нет каких-либо заметных особенностей, в том числе в области T_A. Однако, начиная с $T \approx 130$ К, ориентация магнитного момента меняется. Например, в ромбической фазе при 160 К момент $\mu_{Co} = 1.43(2)\mu_B$ лежит строго в базисной плоскости ячейки. В низкотемпературной фазе при 50 К у $\mu_{Co} = 1.73(3)\mu_B$ остается компонента в базисной плоскости, но появ-

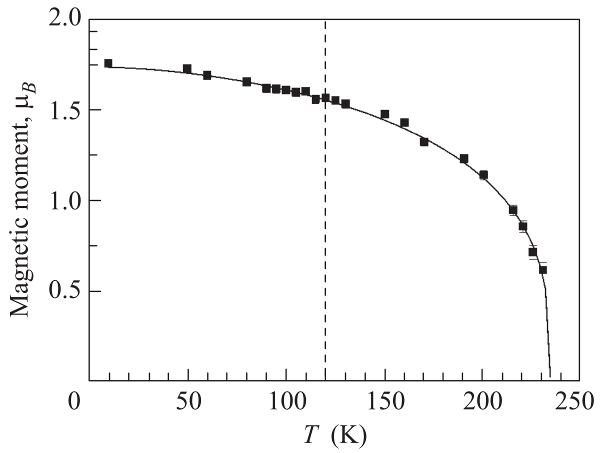

Рис.5. Зависимость от температуры среднего (для двух фаз) упорядоченного магнитного момента кобальта и ее описание феноменологической формулой $\mu(T) = \mu(0)[1-(T/T_C)^q]^\beta$ с параметрами: $\mu(0) = 1.75\mu_B$, $T_C = 234$ K, $q = 1.8$, $\beta = 0.31$. Ниже 200 K ошибки точек не превышают размера символов. Условная граница между фазами показана штриховой линией

ляется составляющая вдоль длинной оси: $1.64(4)\ \mu_B$ и $0.54(10)\ \mu_B$, соответственно.

6. Обсуждение и выводы. Основной полученный результат состоит в том, что ниже 170 K в PSCO начинает формироваться новая структурная фаза, менее симметричная, чем *Imma*, которая ниже 90 K занимает около 80% объема образца. В образце PSCO, изученном в работе [9], доля низкотемпературной фазы ниже 50 K была близка к 100%. В структурном отношении сосуществующие фазы отличаются конфигурацией кислорода вокруг (Pr,Sr) и, в некоторой степени, Co. Кроме того, происходит разворот октаэдров CoO_6 с небольшим изменением длин связей Co–O. Различия в магнитных структурах фаз также невелики, структура в новой фазе остается ферромагнитной, но с другим направлением упорядоченного момента относительно кристаллографических осей.

Для манганитов, имеющих уровень допирования $x = 0.5$, расслоение на различные фазы было найдено во многих экспериментах, начиная с работы [13], где изучалось соединение $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Как правило, в манганитах обнаруживались сосуществующие металлическая FM и диэлектрическая AFM фазы. Необходимо подчеркнуть, что характерные размеры областей сосуществующих фаз находятся на мезоскопическом уровне, составляя $\sim 10^3$ Å, и имеют одинаковую электронную плотность, в отличие от обычно рассматриваемого микроскопического расслоения, масштаб которого ($\sim 15-20$ Å) регулируется кулоновским взаимодействием подвижных носителей. Одной из причин, ответственных за стабилизацию двухфазного состояния в манганитах с перколяционными эффектами при его формировании, может являться исходная химическая неоднородность изучаемых составов (случайные замещения La на Ca в $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$), что приводит к разной локальной конфигурации октаэдров MnO_6 и, как следствие, к сильным флуктуациям вероятности перескока электронов по возможным позициям. Моделирование этой ситуации методом Монте-Карло продемонстрировало появление металлических и диэлектрических кластеров с характерными размерами ~ 1000 Å [14]. Другим важным фактором стабилизации мезоскопического двухфазного состояния может быть различие в атомной структуре сосуществующих фаз, в результате чего внутри кристаллитов, типичный размер которых составляет $\sim 10^4$ Å, на неориентированных границах фаз возникает поле деформации со сложной конфигурацией. Это приводит к дальнодействующим внутренним напряжениям внутри кристаллитов [15], энергетический вклад которых может оказаться достаточным для стабилизации расслоенного состояния. Однако для кобальтитов теоретический анализ явления мезоскопического фазового расслоения пока отсутствует.

Понижение кристаллической симметрии при формировании сверхструктур, связанных с зарядовым, орбитальным или магнитным упорядочениями, хорошо известно в кристаллографии оксидов. Помимо классического ромбоэдрического или тетрагонального искажений кубической решетки в простых оксидах типа MnO (см., например, [16]), известны образование моноклинной симметрии в $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ при упорядочении ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} и триклинной метрики в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ при $x \approx 0.11$ [17, 18]. В последнем случае структурные переходы совершаются с сохранением объема элементарной ячейки, при этом, так же как для PSCO в работе [17], не были найдены сверхструктурные рефлексы, связанные с понижением симметрии. Так же как в отмеченном во Введении случае с $PrAlO_3$, возникновение триклинной фазы в $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ объяснялось в [17] изменением конфигурации кислорода в октаэдрах. Представленные нами структурные результаты являются прямым доказательством этого предположения. Более того, как было показано на примере среднего расстояния (Pr,Sr)–O, результат слабо зависит от предположения об истинной симметрии низкотемпературной фазы. Очевидно, что это связано с псевдотетрагональной (псевдомоноклинной) симметрией структуры (ниже 80 K $a \approx c$, $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90°$, как видно на рис.2). При недостаточном разрешении дифрактометра использование более высокой, чем истинная, симметрии, в принципе, может быть эффективно скомпенсировано введением анизотропных уширений дифракционных пиков. Этот эффект иллюстрируется рис.6, где показаны средние микронапряжения при обработке спектров в двух вариантах:

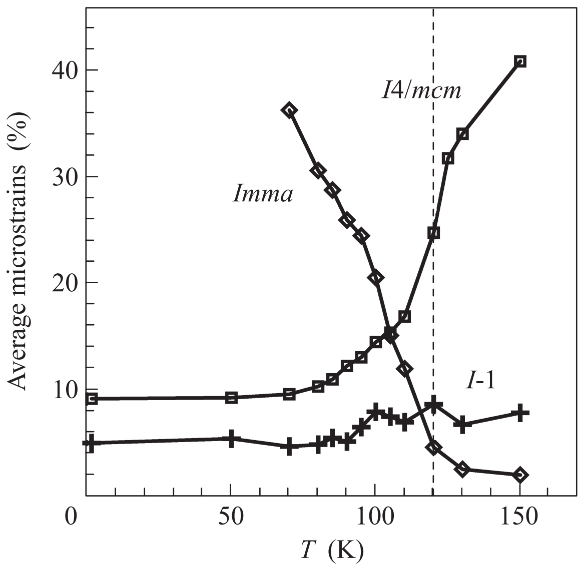

Рис.6. Зависимость от температуры средних микронапряжений кристаллической решетки, полученных при обработке дифракционных спектров в двух вариантах: $Imma + I\bar{1}$ и $Imma + I4/mcm$. Для ромбической фазы ($Imma$) величина микронапряжений практически одинакова для обоих вариантов обработки. Условная граница между фазами показана штриховой линией

$Imma + I\bar{1}$ и $Imma + I4/mcm$. В то время, как для основного варианта ($Imma + I\bar{1}$) микронапряжения в низкотемпературной фазе во всем температурном интервале остаются на разумно малом уровне, при использовании тетрагональной симметрии они получаются слишком большими, особенно в области 120 К, где отклонения углов ячейки от 90° максимальны.

Хотя в нашей предыдущей работе [9] были представлены достаточно убедительные свидетельства необходимости использования триклинной симметрии для корректного описания низкотемпературной фазы PSCO, этот вопрос требует дополнительного изучения на основе анализа нейтронных и синхротронных дифракционных спектров, измеренных с очень высоким разрешением.

Таким образом, в настоящей работе удалось получить результаты, объясняющие природу необычного поведения $Pr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ при низких температурах. А именно, ниже 170 К в PSCO начинает формироваться новая низкотемпературная структурная фаза, и при температурах в районе 120 К ее объемная доля начинает уже заметно превышать долю ромбической фазы, являющейся основной в интервале 150–300 К. Новая фаза отличается по атомной структуре (другая конфигурация связей в кубооктаэдре $(Pr,Sr)O_{12}$) и по магнитным свойствам (меняется направление магнитного момента). Ранее эта ситуация интерпретировалась как возникновение в этом соединении еще одного магнитного фазового перехода при $T_A \approx 120$ К с аномальным поведением намагниченности во внешнем магнитном поле.

Работа поддерживается грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 09-02-00289, совместным грантом РФФИ – БРФФИ # 10-02-90043 и программой NCCR MaNEP. Нейтронные эксперименты выполнены на нейтронном источнике SINQ (Институт П. Шерера, Виллиген, Швейцария).

1. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, В. Ю. Помякушин и др., ЖЭТФ **133**, 605 (2008).
2. R. Mahendiran and P. Schiffer, Phys. Rev. B. **68**, 024427 (2003).
3. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, А. Н. Чобот и др., Письма в ЖЭТФ **84**, 180 (2006).
4. A. J. Barón-González, C. Frontera, J. L. García-Munoz et al., Phys. Rev. B **67**, 134401 (2003).
5. И. О. Троянчук, Д. В. Карпинский, В. В. Ефимов и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 357 (2008).
6. C. Leighton, D. D. Stauffer, Q. Huang et al., Phys. Rev. B **79**, 214420 (2009).
7. M. A. Carpenter, C. J. Howard, B. J. Kennedy et al., Phys. Rev. B **72**, 024118 (2005).
8. M. D'Iorio, W. Berlinger, J. G. Bednorz, and K. A. Müller, J. Phys. C **17**, 2293 (1984).
9. А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Д. В. Карпинский и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 608 (2008).
10. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
11. J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
12. H. W. Brinks, H. Fjellva, A. Kjekshus, and B. C. Hauback, J. of Solid State Chem. **147**, 464 (1999).
13. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S-W. Cheong, Phys. Rev. B **55**, 3015 (1997).
14. E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, Solid St. Comm. **126**, 9 (2003).
15. K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, Nature (London) **428**, 401 (2004).
16. W. L. Roth, Phys. Rev. **110**, 1333 (1958).
17. D. E. Cox, T. Iglesias, E. Moshopoulou et al., Phys. Rev B **64**, 024431 (2001).
18. J. Geck, P. Wochner, D. Bruns et al., Phys. Rev. B **69**, 104413 (2004).