

© Андроненко С. И.***, Андроненко Р. Р.*, Загрельный О. А.**

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.02, 0.04, 0.10$)

* Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: gpcj@isc.nw.ru

** Казанский государственный университет,
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Твердый раствор $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.02, 0.04, 0.10$), приготовленный по керамической методике, исследован методом ЭПР при температурах 77 и 300 К.

Из сравнения с рассчитанными наблюдаемые спектры интерпретированы как принадлежащие ионам Mn^{2+} (при $T = 77$ К $g = 2.04$; ширина линии $\Delta H_{pp} = 64 \cdot 10^{-4}$ Т) и Mn^{4+} (при $T = 77$ К $g = 1.97$; $\Delta H_{pp} = 76 \cdot 10^{-4}$ Т); широкая линия ($T = 77$ К $\Delta H_{pp} = 500 \cdot 10^{-4}$ Т) соответствует кластерам. Разбавление ионов марганца, происходящее при растворении $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ в LaAlO_3 , позволило проследить за образованием кластеров и спиновой динамикой ионов Mn. При комнатной температуре по сравнению с системой, в которой замещающим элементом был ион с меньшим ионным радиусом Sr^{2+} , локализованные состояния устойчивее для всех трех концентраций марганца (линии ЭПР интенсивнее). Кластеры $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, растворенные в LaAlO_3 , сохраняют некоторые свойства концентрированного соединения даже при разбавлении до $y = 0.02$.

Ключевые слова: манганиты, магнитный резонанс, ЭПР, парамагнитные центры Mn^{2+} , Mn^{4+} .

Введение. Многочисленные исследования замещенных перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (А — двухвалентный ион щелочноземельного металла, в данной работе $x = 0.33y$) позволили убедиться, что ион А влияет на симметрию соединения [1], а его ионный радиус R_A — на степень отклонения от идеального кубического перовскита. При уровне допирования $x = 0.33$ эти соединения при низких температурах ферромагнитны и при повышении температуры испытывают фазовый переход к парамагнитному состоянию (температура Кюри T_C близка к комнатной). Этот переход сопровождается переходом металл-изолятор и сильно зависит от величины магнитного поля, в которое помещен образец. Замечено, что с ростом x T_C повышается. Ферромагнитное состояние соответствует области низких температур ($T < T_C$). В магнитном поле вблизи фазового перехода наблюдается возникновение колоссального магнетосопротивления (КМС). Величина магнетосопротивления зависит от структурных искажений, размера частиц и других факторов (например, внешнего магнитного поля, как указывалось выше). Замещение иона La^{3+} щелочноземельными ионами может вызвать изменения в магнитных свойствах и появление фазового расслоения вследст-

Поступило 26 октября 2009 г.

вие разницы ионных радиусов (ионный радиус $R_{\text{Ba}} = 1.74 \text{ \AA}$ по сравнению с радиусами ионов Sr^{2+} (1.44 \AA), Ca^{2+} (0.99 \AA), La^{3+} (1.46 \AA) [2]).

Перспективность использования манганитов и замещенных манганитов при создании технических устройств определяет повышенный интерес к этим объектам, так как они являются ферромагнетиками со спиновой поляризацией, близкой к 100 %, и при оптимальном уровне допирования ($x = 0.33$) проявляют КМС. Например, при создании магнитных контактов — основного элемента устройств спинтроники, в которых манипуляции производятся не с зарядовым, а со спиновым состоянием системы, что приводит к изменению подвижности зарядов [3]. Стабильность физических свойств, а также удобный температурный диапазон являются целью при создании материалов. С точки зрения фундаментальных исследований представляет интерес изучение природы возникновения фазового расслоения, образование кластеров и изолированных состояний. Решение этой задачи позволит выбрать технологию получения материала. Конечная цель исследования перовскитоподобных манганитов — получение образцов с температурой, при которой наблюдается КМС, близкой к комнатной температуре. В то же время особенности электронного состояния Mn удобнее изучать при его разбавлении в диамагнитной матрице.

В работе [4] проведено исследование образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ с небольшим отклонением содержания Mn сверх стехиометрического состава, проанализировано влияние состава на величины T_A (температура перехода в антиферромагнитное состояние) и T_C — температуру Кюри. Образцы $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ имеют температуру Кюри 343 К, по данным авторов [5, 6]. Авторы [6] отмечают, что КМС обязано спин-зависимому рассеянию на границе ферромагнитная—немагнитная области. Соревнование двух обменов (сверхобмена и двойного обмена) приводит к возмущенному состоянию спиновой решетки в области перехода ферромагнетик—парамагнетик. Возникающие динамические флуктуации при наличии узкой d -зоны проводимости ведут к локализации магнитных примесей и образованию магнитных поляронов, которые, в свою очередь, участвуют в прыжковом процессе.

При $T > T_C$ дальний ферромагнитный порядок разрушается, что совпадает с данными других авторов [7]. В [8, 9] высказывается мнение о том, что для объяснения наблюдаемых свойств в манганитах недостаточно механизма двойного обмена и предполагается необходимость включения влияния решетки через образование полярона. Как только система становится металлической ($T < T_C$), носители заряда становятся делокализованными, и полярон исчезает.

По мнению авторов [10], трехмерное сжатие кристаллической решетки увеличивает амплитуду вероятности перескока в модели двойного обмена, что приводит к повышению температуры Кюри; двусные ян-теллеровские искажения способствуют локализации, температура Кюри понижается. Учитывая вышеизложенные соображения, мы полагаем, что замена La^{3+} на более крупный ион Ba^{2+} должна вести к расширению решетки. Вследствие этого ожидается уменьшение амплитуды вероятности перескока в модели двойного обмена, что должно вызывать понижение температуры Кюри T_C .

Цель данного исследования — изучить методом ЭПР разбавленные по марганцу твердые растворы $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.02, 0.04, 0.1$). Мы предполагаем исследовать влияние концентрации ионов марганца при низких температурах (77 К) и при комнатной температуре (300 К) на относительный вклад кластеров и изолированных состояний в магнетизм рассматриваемых соединений, а также определить электронные состояния ионов Mn в указанной системе.

Экспериментальная часть. Синтез образцов $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$, где $y = 0.02, 0.04, 0.1$, выполнен по стандартной керамической методике, описанной в [11]. Измерения спектров ЭПР проводили на ЭПР спектрометре РЭ-1306 при частоте 9.4 ГГц и температурах 300 и 77 К. Порошкообразные образцы помещали в квар-

цевые трубки диаметром 2—3 мм. Трубки и порошок LaAlO_3 предварительно исследовали с целью определения их «чистоты» в отношении посторонних сигналов ЭПР. Посторонние сигналы ЭПР отсутствовали. Ширина линии ΔH_{pp} измерялась между максимумом и минимумом первой производной сигнала ЭПР (поглощения).

Спектры ЭПР и их интерпретация. Экспериментальные спектры ЭПР (ЭСР) синтезированных образцов $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ представлены на рис. 1 для $T = 77$ К, на рис. 2 — для $T = 300$ К. Рис. 3 содержит экспериментальный спектр образца с $y = 0.02$ для $T = 77$ К и рассчитанный с константами спин-гамильтониана, значения которых представлены в таблице. Рис. 4 соответствует экспериментальному и рассчитанному спектрам ЭПР для $y = 0.02$ и температуры $T = 300$ К, значения констант приведены в таблице.

Обычно в спин-гамильтониане ограничиваются членами вида $B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$ (B_2^0, B_2^2 — параметры кристаллического поля), так как эти параметры являются наибольшими для низкосимметричных узлов решетки и только они учитываются в расчетах. В связи с этим для описания спектров ионов Mn в искаженном октаэдрическом окружении (по сравнению с кубической симметрией в порошках) допустимо использование обобщенного спин-гамильтониана ромбической симметрии, предложенного в [12]

$$H_S = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2] + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z. \quad (1)$$

Здесь g — g -фактор или фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, \mathbf{B} — внешнее магнитное поле, \mathbf{S} — электронный спин ионов Mn, а S_i — его диагональные компоненты ($i = x, y, z$), $S = 3/2$ (Mn^{4+}) и $S = 5/2$ (Mn^{2+}), $D = 3B_2^0 = b_2^0$, $E = B_2^2 = b_2^2/3$ — параметры

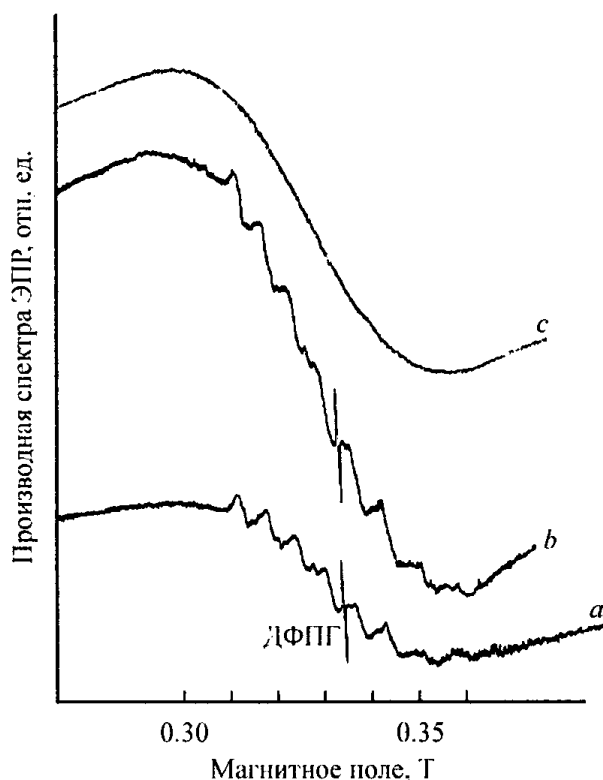


Рис. 1. Спектры ЭПР твердых растворов $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($T = 77$ К) концентрации марганца, мол. дол.: $y = 0.02$ (a), $y = 0.04$ (b), $y = 0.10$ (c).

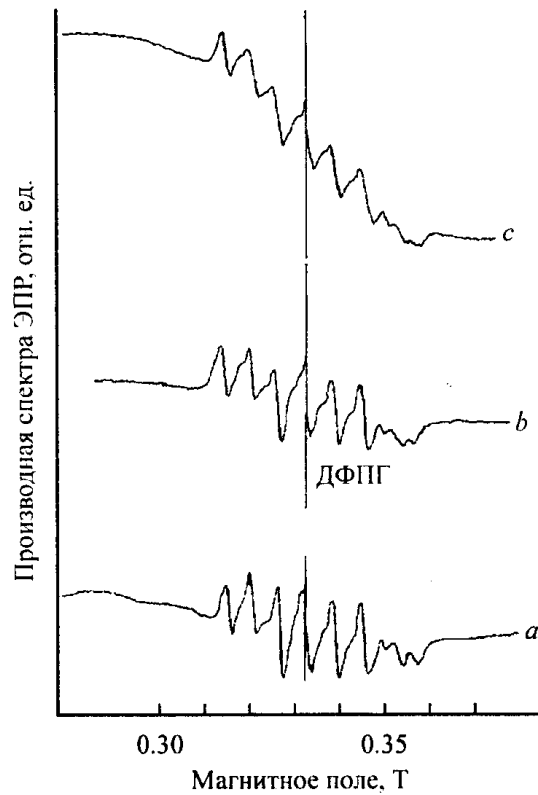


Рис. 2. Спектры ЭПР твердых растворов $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($T = 300$ К) концентрации марганца, мол. дол.: $y = 0.02$ (a), $y = 0.04$ (b), $y = 0.10$ (c).

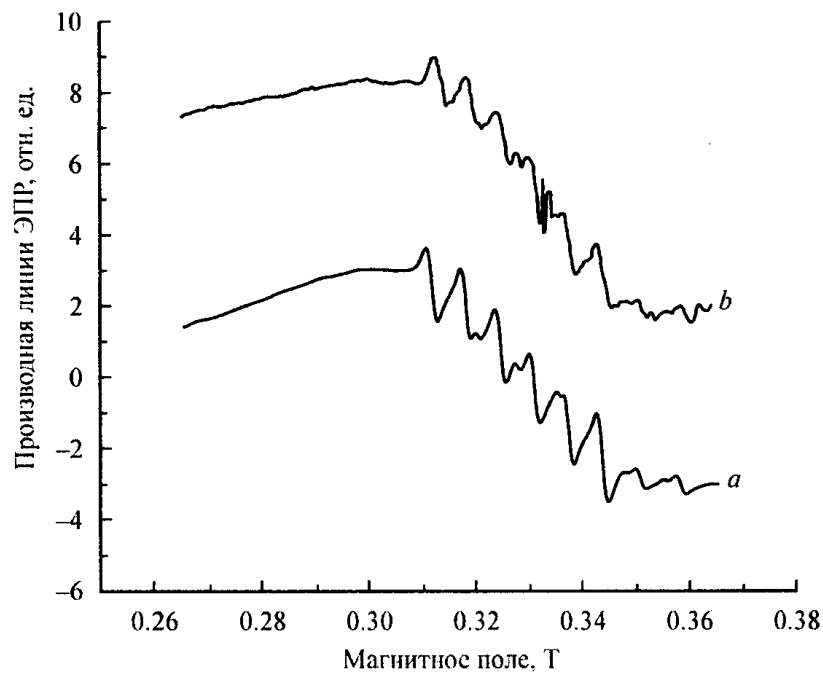


Рис. 3. Спектры ЭПР образца $\text{La}_{1-0.33y}\text{Ba}_{0.33y}\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.02$): симулированный для ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} (a), экспериментальный ($T = 77$ К) (b).

Значения параметров спин-гамильтониана ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} для $y = 0.02$, а также параметры линии, принадлежащей кластерам $Mn^{4+} \text{---} Mn^{3+}$

Парамагнитные центры	T , К	$\Delta H \cdot 10^4$, Т	g	$A \cdot 10^4$, Т	$D \cdot 10^4$, Т	$E \cdot 10^4$, Т
Mn^{2+}	77	10	2.04	64	—	—
$S = 1/2$	300	10	2.02	67	—	—
Mn^{4+}	77	10	1.97	76	300	100
$S = 3/2$	300	15	1.98	63	300	70
Mn	77	500	2.0	70	—	—
$S = 1/2$	300	1000	2.0	70	—	—

Примечание. В расчетах спектров ЭПР Mn^{2+} и линии ЭПР, принадлежащей кластерам, используется эффективный спин ($S = 1/2$).

кристаллического поля, I — ядерный спин ^{55}Mn , а I_i — его компоненты ($i = x, y, z$), A_i — диагональные компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия ($i = x, y, z$).

Mn^{2+} является S -ионом ($d^5, L = 0$) и его g -фактор близок к чисто спиновому значению 2.0023, тогда как Mn^{4+} обладает орбитальным моментом ($d^3, L = 3$) и его g -фактор существенно меньше чисто спинового значения, что позволяет выделить в спектре ЭПР линии, принадлежащие разным валентным состояниям Mn.

Расчет экспериментальных спектров для образца с $x = 0.02$ для $T = 77$ К и $T = 300$ К с помощью программы WIN-EPR показывает, что вышеупомянутые спектры представляют собой перекрывание трех спектров: парамагнитного спектра, принадлежащего иону Mn^{2+} (спектр I), парамагнитного спектра, принадлежащего иону Mn^{4+} (спектр II), и широкой линии с неразрешенной СТС, принадлежащей кластерам ионов Mn, спектры которых характеризуются константами, представленными в таблице. Относительная интенсивность линий ЭПР Mn^{4+} составляет 40 % от интенсивности линий ЭПР Mn^{2+} при $T = 77$ К и несколько увеличивается с температурой.

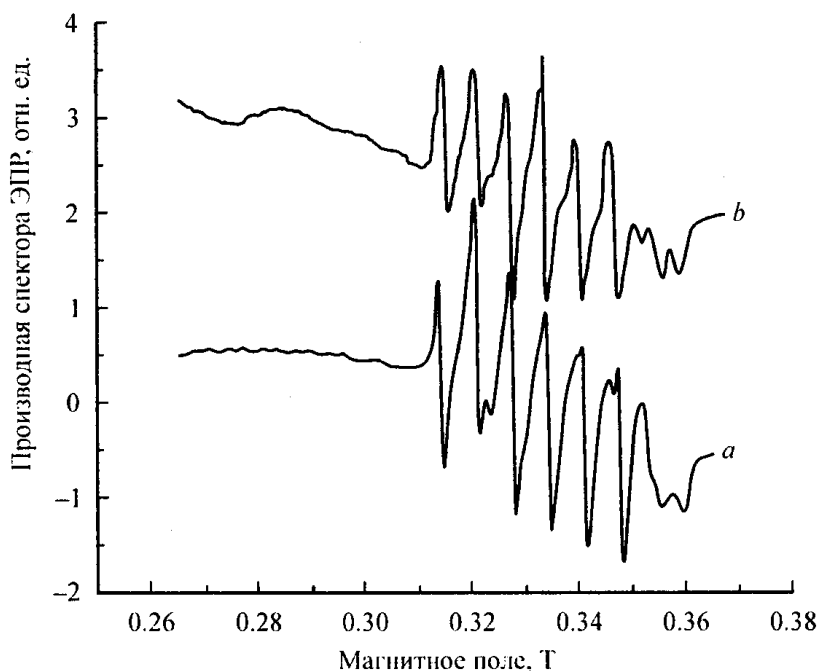


Рис. 4. Спектры ЭПР образца $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_{1-y}Al_{1-y}O_3$ ($y = 0.02$): смоделированный для ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} (а), экспериментальный ($T = 300$ К) (б).

Ионы Mn^{2+} наиболее вероятно находятся на положении замещения Al^{3+} , а локализованные ионы Mn^{4+} — на положении Al^{3+} , но с ионами Mn^{3+} и Ba^{2+} в непосредственной близости. Спектры Mn^{2+} с неразрешенной СТС наиболее вероятно принадлежат кластерам $Mn^{4+}—Mn^{3+}$.

Для расчета спектра ЭПР иона Mn^{4+} использовался спин $S = 3/2$, так как в спектре были обнаружены дополнительные линии, соответствующие этому спину. В то же время для Mn^{2+} и для широкой линии с неразрешенной сверхтонкой структурой использовался эффективный спин $S = 1/2$ (вместо $S = 5/2$ для Mn^{2+}), так как наблюдается только одна линия ЭПР вблизи $g = 2.0$. Как мы уже отмечали в [11], такой спектр ЭПР может быть связан либо с сильным кристаллическим полем, когда все возможные переходы не наблюдаются, либо со слабым полем ($D < 200 \cdot 10^{-4}$ Т), когда все возможные в ЭПР для порошков линии расположены вблизи $g = 2.0$ и скрыты вследствие большой индивидуальной ширины линий ЭПР и, следовательно, наблюдается одна широкая линия ЭПР.

Обсуждение результатов. В нашей предыдущей статье [11] было показано, что в парамагнитной области ($T > T_C$) значение $\mu_{эф}$ для иона Mn^{4+} , определенное из ЭПР спектра при $T = 300$ К для образцов $La_{1-0.33y}Sr_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ с $y = 0.015$ (y — концентрация Mn), свидетельствует о присутствии ферромагнитных взаимодействий. Этот факт приписывался образованию кластеров $Mn^{4+}—Mn^{3+}$. Интенсивность широкой линии ЭПР возрастала с ростом параметра y , что означает увеличение числа кластеров. Увеличение числа ионов Mn^{4+} должно вызывать усиление ферромагнитных взаимодействий благодаря усилению двойного обмена за счет «прыжков дырки» от Mn^{4+} к Mn^{3+} , связанных между собой посредством O^{2-} ($Mn^{3+}—O^{2-}—Mn^{4+}$), при этом проводимость становится металлической.

Двойной обмен зависит от угла между локализованными спинами и длин связей между ними через кислород. В соединении $LaMnO_3$ в цепи $Mn^{3+}—O^{2-}—Mn^{3+}$ имеет место смесь полуковалентной и ионной связей в пределах плоскости Mn—O (слабый ферромагнетик), а в поперечной плоскости имеет место полуковалентная связь (антиферромагнетик A -типа). В то же время в $CaMnO_3$, $SrMnO_3$ в цепи $Mn^{4+}—O^{2-}—Mn^{4+}$ имеет место полуковалентная связь и взаимодействие ионов марганца антиферромагнитное (типа G) с каждым ионом Mn внутри и вне плоскости Mn—O [4].

Для образцов $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ с $y = 0.1, 0.04, 0.02$ из сравнения спектров ЭПР, записанных при 77 К и 300 К, можно видеть, что ширина и интенсивность линии ЭПР с неразрешенной СТС значительно больше при $T = 300$ К. Результат существенно отличается от ситуации, обнаруженной для $La_{1-0.33y}Sr_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ с $y = 0.03, 0.08, 1.5$, где ширина линии, принадлежащей кластерам Mn, значительно меньше как для $T = 77$ К, так и для $T = 300$ К. Существенное увеличение ширины линий ЭПР с неразрешенной СТС при 77 К в $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ по сравнению с $La_{1-0.33y}Sr_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ может быть связано с увеличением числа ионов Mn в кластере и, соответственно, величины внутренних обменных полей в кластере. Авторы публикации [13] также сообщают об образовании больших ферромагнитных кластеров $Mn^{4+}—Mn^{3+}$ в $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$, а также более интенсивном увеличении магнитного момента при низких температурах, причем, это увеличение не монотонное, что предполагает возможность локальных фазовых переходов в ферромагнитных кластерах при $T < 120$ К.

Заключение. Ион Ba^{2+} ($R_{Ba} = 1.74$ Å) имеет по сравнению с ионом La^{2+} ($R_{La} = 1.46$ Å) больший ионный радиус [2], а ионные радиусы Sr^{2+} и Al^{3+} имеют соответствующие значения 1.44 и 0.535 Å, поэтому можно предположить, что расстояния La (Ba)—O, Mn—O будут увеличиваться, а углы Mn—O—Mn отклонятся от 180° , что окажет влияние на взаимодействия между магнитными ионами. Например, для $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ этот угол составляет $\sim 158^\circ$, а для состава с Ba должен быть еще меньше. Решетка вряд ли претерпит существенные изменения при разбавлении иона-

ми алюминия магнитной подрешетки ионов марганца ($3+$) вследствие близости их ионных радиусов (0.535 и 0.645 Å соответственно). В предыдущей публикации [11] мы показали, анализируя спектры ЭПР и величину эффективного магнитного момента ионов Mn^{4+} и Mn^{2+} , что при низкой концентрации ($y = 0.015$) ионов марганца и при $T = 300$ К образуются ферромагнитно взаимодействующие кластеры $Mn^{4+}—Mn^{3+}$.

В изученных образцах, где La^{3+} частично замещен на Ba^{2+} ($x = 0.33$), при температуре 77 К ионы марганца в изолированном состоянии прослеживаются лишь при низкой концентрации Mn ($y = 0.02$), а при $y = 0.04$ и 0.10 количество кластеров существенно возрастает, чему соответствует преобладание широкой линии ($\Delta H_{pp} = 500 \cdot 10^{-4}$ Т). При температуре 300 К наблюдаемые спектры ЭПР свидетельствуют о существовании при трех концентрациях марганца локализованных состояний ионов марганца наряду с наличием кластеров (широкая линия присутствует также). Таким образом, в исследованных образцах по сравнению с твердыми растворами со стронцием в области низких температур ферромагнитные взаимодействия существеннее, возможно, более интенсивно идет образование кластеров типа $Mn^{3+}—Mn^{4+}—Mn^{3+}$, включающих достаточно много ионов марганца, а в области $T = 300$ К, видимо, наступает разупорядочение и образование локализованных состояний.

Следует отметить, что существенная разница в спектрах ЭПР образцов $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ и $La_{1-0.33y}Sr_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$, а также в спектрах ЭПР $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ [14] ясно указывает на то, что в состав Mn-содержащих кластеров входят также ионы Ba и Sr, соответственно, модифицирующие магнитные свойства этих кластеров. Таким образом, даже при достаточно сильном разбавлении в таких системах кластеры сохраняют «память» об исходных концентрированных соединениях, $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ и $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ соответственно.

Уширение линий ЭПР в кластерах марганца связано с ферромагнитным взаимодействием между ионами марганца, которое приводит к возникновению внутренних магнитных полей. Распределение величины этих полей на различных положениях иона Mn приводит к уширению линии ЭПР, связанной с кластером. Увеличение ширины линий ЭПР с повышением температуры в парамагнитной области манганитов может быть связано также с эффектами разупорядочения в структуре вследствие большего разброса параметров СГ относительно средних значений, как показано в [15]. Уширение индивидуальных линий СТС в Ba^{2+} -содержащих манганитах по сравнению со Sr-содержащими манганитами, возможно, обусловлено более существенным вкладом эффектов разупорядочения в Ba^{2+} -содержащих манганитах вследствие большего ионного радиуса бария. Здесь, по-видимому, следует говорить о распределении параметров кристаллического поля от одного кластера к другому, так как сам кластер состоит из небольшого числа атомов. Увеличение ширины линий кластеров может быть также обусловлено спиновой динамикой, связанной с переворотом спинов при прыжках поляронов от Mn^{4+} к Mn^{3+} [16]. Данные по магнитной восприимчивости твердых растворов $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_yO_3$ [13] подтверждают данные ЭПР и также говорят о возможном частичном сохранении магнитных свойств концентрированного соединения $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ даже для малых кластеров, растворенных в $LaAlO_3$. Отметим также, что спектры ЭПР Mn в $LaAlO_3$ существенно отличаются от спектров, обнаруженных в $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ и в $La_{1-0.33y}Sr_{0.33y}MnAl_{1-y}O_3$ [11], что свидетельствует о влиянии ионов Ba, Sr даже при значительном разбавлении. Особенно это касается спектра ионов Mn^{4+} , которые здесь находятся в ромбическом окружении, и поэтому СТ секстет линий Mn^{4+} смещен относительно СТ секстета Mn^{2+} , т. е. в рассматриваемых разбавленных системах эти ионы находятся в разных структурных окружениях в отличие от $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ [15].

В заключение можно сказать, что в данной работе в твердых растворах $La_{1-0.33y}Ba_{0.33y}Mn_yAl_{1-y}O_3$ обнаружены локализованные ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} , а также

ионы Mn, связанные в кластеры, и роль таких кластеров в данных растворах значительно больше, чем в $\text{La}_{1-0.33y}\text{Sr}_{0.33y}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$.

Авторы выражают признательность Н. В. Чежиной за предоставленные образцы и полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Autret C., Gervais M., Gervais F., Raimboux N., Simon P.* Signature of ferromagnetism, antiferromagnetism, charge ordering and phase separation by electron paramagnetic resonance study in rare earth manganites $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln = rare earth, A = Ca, Sr) // *Solid State Sci.* 2004. V. 6. N 8. P. 815—824.
2. *Richerson D. V.* Modern ceramic engineering. 2nd ed. N. Y.: Dekker, 1992. P. 843.
3. *Zutic I., Fabian J., Das Sarma S.* Spintronics: Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. N 2. P. 323—410.
4. *Chakraborty Amitava, Bhattacharya Dipten, Maiti H. S.* Zero-field resistivity anomaly and low-field response of the canted antiferromagnetism in unsubstituted and Ba-substituted $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ within in the insulating regime // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. N 14. P. 8828—8835.
5. *Jonker G. N., van Santen J. H.* Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Physica.* 1950. V. 16. N 3. P. 337—349.
6. *Von Helmolt R., Haupt L., Bärner K., Sondermann U.* Metal-semiconductor transition and spin-glass properties of $\text{La}_{2-x/3}\text{Ba}_{1+x/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ // *Solid State Commun.* 1992. V. 82. N 9. P. 693—696.
7. *Shames A. I., Rozenberg E., Gorodetsky, Pellegg J., Chaudhuri B. K.* Electron magnetic resonance study of polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ // *Solid. State Commun.* 1998. V. 107. N 3. P. 91—95.
8. *Millis A. J., Littlewood P. B., Shairman B. J.* Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. N 25. P. 5144—5147.
9. *Millis A. J.* Cooperative Jahn—Teller effect and electron-phonon coupling in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. N 13. P. 8434—8441.
10. *Овсянников Г. А., Петржик А. М., Борисенко И. В., Климов А. А., Игнатов Ю. А., Демидов В. В., Никитов С. А.* Магнитно-транспортные характеристики напряженных эпитаксиальных манганитных пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ // *ЖЭТФ.* 2009. Т. 135. № 1. С. 56—64.
11. *Андроненко С. И., Андроненко Р. Р., Загребельный О. А., Чежина Н. В.* ЭПР соединений системы LaAlO_3 — $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ // *Физ. и хим. стекла.* 2009. Т. 35. № 6. С. 860—870.
12. *Мейльман М. Л., Самойлович М. И.* Введение в спектроскопию ЭПР активированных кристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 67 с.
13. *Чежина Н. В., Кузьмич М. В.* Состояние атомов и межатомные взаимодействия в сложных перовскито-подобных оксидах. XVII. Магнитное разбавление в системе $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ — LaAlO_3 // *ЖОХ.* 2004. Т. 74. № 4. С. 535—538.
14. *Cordishchi D., Faticanti M., Minelli G., Occhuzzi M., Porta P.* $\text{LaAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxide solid solutions: structural, magnetic and electronic properties // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. N 7. P. 1467—1473.
15. *Huber D. L., Alejandro G., Caneiro A., Causa M. T., Prado F., Tovar M., Oseroff S. B.* EPR linewidths in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $0 < x < 1$ // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. N 17. P. 12 155—12 161.
16. *Shengelaya A., Zhao G.-M., Keller H., Muller K. A., Kochelaev B. I.* EPR in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Relaxation and bottleneck // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. N 9. P. 5888—5890.