

Индукцированный давлением антиферромагнетизм в манганите $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$

Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов¹⁾, В. И. Воронин⁺, Б. Н. Савенко, В. П. Глазков*, Е. А. Киселева[△],
Н. В. Проскурнина⁺

Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

⁺Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

*Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

[△]Уральский государственный университет, 620083 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 августа 2005 г.

Методом нейтронной дифракции исследована кристаллическая и магнитная структуры манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях до 4.5 ГПа в диапазоне температур 12–300 К. При нормальном давлении и температуре $T_C = 240$ К в $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ формируется ферромагнитное (ФМ) состояние. При высоких давлениях $P \geq 1.5$ ГПа и $T < T_N \approx 150$ К наблюдается возникновение нового антиферромагнитного (АФМ) состояния А-типа. С ростом давления происходит увеличение объемной доли АФМ фазы, которая сосуществует с исходной ФМ фазой. Воздействие высокого давления приводит к значительному росту T_C с величиной $dT_C/dP \approx 12$ К/ГПа. Расчеты, проведенные в рамках модели двойного обмена с учетом электрон-фононного взаимодействия, позволяют объяснить наблюдаемую барическую зависимость T_C на основе экспериментальных данных.

PACS: 61.12.Ld, 62.50.+p, 75.25.+z

Введение. Перовскитоподобные манганиты $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (А – редкоземельный, А' – щелочноземельный элементы) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа А-, А'-элементов и степени легирования x . Сильная корреляция магнитных, электронных и транспортных свойств манганитов приводит к их высокой чувствительности к внешним воздействиям – изменению температуры, приложению магнитных полей и высокого давления. Ярким примером является эффект колоссального магнетосопротивления, наблюдаемый в манганитах [1].

Магнитные свойства манганитов определяются балансом двух конкурирующих взаимодействий – двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных e_g электронов в цепочках $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов Mn, и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn, сформированными локализованными t_{2g} электронами [1–4]. При концентрациях $0.2 < x < 0.5$ двойной обмен является, как правило, доминирующим взаимодействием, что приводит к переходу из парамагнитного диэлектрического в ферромагнит-

ное металлическое состояние при температуре Кюри, примерно равной температуре перехода диэлектрик-металл, $T_C = T_{IM}$ [1].

В манганитах с орторомбической кристаллической структурой сильное влияние на транспортные и магнитные свойства также оказывает электрон-фононное взаимодействие, связанное со статическим кооперативным ян-теллеровским искажением кислородных октаэдров. Оно приводит к формированию поляронов и дополнительной локализации носителей заряда. Недавно в соединении $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ было обнаружено аномальное поведение температуры T_{IM} [5] и частоты фононной моды колебаний кислородных октаэдров с симметрией $B_{2g}(1)$ [6] при высоких давлениях. В диапазоне давлений $P < 5$ ГПа наблюдалось значительное возрастание T_{IM} со средней величиной $dT_{IM}/dP \approx 15$ К/ГПа, а при более высоких давлениях это значение существенно уменьшалось до $dT_{IM}/dP \approx 2$ К/ГПа [5]. При давлениях $P < 7.5$ ГПа наблюдалось возрастание частоты моды $\omega_{B_{2g}(1)}$ с величиной $d\omega_{B_{2g}(1)}/dP \approx 1$ мэВ/ГПа, а при дальнейшем увеличении давления ее значение оставалось почти постоянным и слабо зависело от величины давления [6]. Исследование кристаллической структуры $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ обнаружило изменение характера орторомбического искажения элементарной ячейки и

¹⁾e-mail: ekich@nf.jinr.ru

ян-теллеровского искажения кислородных октаэдров при $P \sim 6$ ГПа [7].

Вышеперечисленные факты указывают на возможность существования новой фазы высокого давления $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ со свойствами, отличными от модификации, существующей при нормальном давлении. Наблюдаемые изменения свойств $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях могут быть связаны не только с изменением кристаллической, но также и магнитной структуры. Однако влияние достаточно высокого давления ($P > 1$ ГПа) на магнитную структуру $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ранее не исследовалось. Настоящая работа посвящена исследованию влияния внешнего высокого давления на атомную и магнитную структуру манганита $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ в области низких температур методом нейтронной дифракции и изучению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями и изменениями магнитных и транспортных свойств.

Описание эксперимента. Поликристаллический образец $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ был получен по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реактивов использовали оксид лантана La_2O_3 , карбонат кальция CaCO_3 и оксид марганца MnO_2 . Оксид лантана La_2O_3 предварительно прокаливали в течение 2 ч при 1200°C , карбонат кальция – при 500°C в течение 3 ч и оксид марганца MnO_2 – 24 ч при 750°C . В последнем случае MnO_2 переходит в Mn_2O_3 . Смеси оксидов, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, тщательно перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Отжиг смеси проводили в 4 стадии с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта через каждые 20 ч: 1-я стадия – 850°C в течение 20 ч, 2-я стадия – 950°C в течение 20 ч; 3-я стадия – 1100°C в течение 100 ч и 4-я стадия – 200 ч при 1200°C . Затем производилась закалка до комнатной температуры.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [8] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [9] в диапазоне внешних высоких давлений до 4.5 ГПа и температур 10–300 К. Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и 45.5° . Для данных углов рассеяния разрешение спектрометра на длине волны $\lambda = 2 \text{ \AA}$ составляло $\Delta d/d = 0.02$ и 0.025 , соответственно. Характерное время измерения одного спектра – 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5 \text{ мм}^3$. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина

с точностью 0.05 ГПа. В качестве величины давления на образце использовалось значение, усредненное по величинам, определенным в нескольких точках поверхности образца. Градиент распределения давления по поверхности образца не превышал 15 %. Для проведения измерений с камерой высокого давления при низких температурах использовался специализированный криостат на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MR1A [10] (кристаллическая структура), и FullProf [11] (магнитная структура).

Полученные результаты и обсуждение. Участки дифракционных спектров $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, полученные при различных давлениях и температурах, представлены на рис.1. Во всем исследуемом

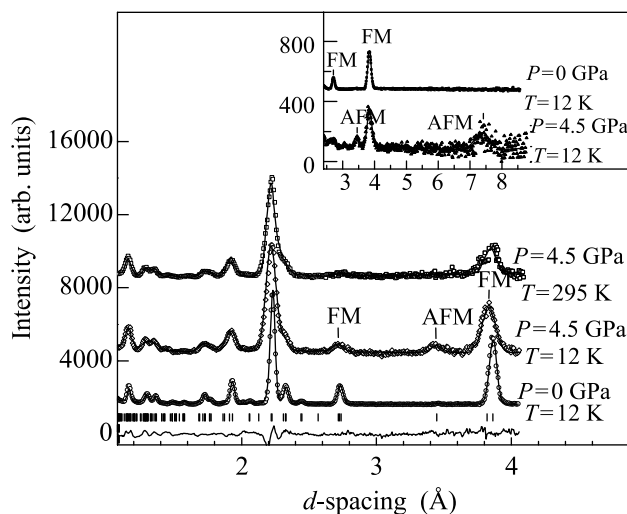


Рис.1. Дифракционные спектры $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, измеренные при давлениях $P = 0$ и 4.5 ГПа, $T = 295$ и 12 К (углы рассеяния $2\theta = 90^\circ$ и $2\theta = 45.5^\circ$ – вставка), обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая (для $P = 4.5$ ГПа, $T = 295$ К). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные АФМ пики и пики с ФМ вкладом помечены символами “АФМ” и “ФМ”, соответственно

интервале давлений 0–4.5 ГПа и температур 12–295 К атомная структура этого соединения сохраняет исходную орторомбическую симметрию, пр. гр. $R\bar{3}m$. Рассчитанные на основе анализа дифракционных данных структурные параметры $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при различных давлениях представлены в таблице. Их значения при нормальных условиях хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [12].

Структурные параметры $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при различных давлениях и $T = 295$ К. Атомы La/Ca и O1 находятся в позициях 4(c) ($x, 1/4, z$); Mn – 4(b) ($0, 0, 1/2$); O2 – 8(d) (x, y, z) пространственной группы $R\bar{3}m$. Также приведены величины эффективных магнитных моментов ионов Mn для ФМ и АФМ фаз при $T = 12$ К

P (ГПа)	0	1.5	4.5
a (Å)	5.481(6)	5.467(7)	5.429(4)
b (Å)	7.747(5)	7.735(9)	7.687(9)
c (Å)	5.494(4)	5.483(4)	5.482(6)
La/Ca: x	0.021(5)	0.023(7)	0.026(6)
z	-0.003(5)	-0.002(7)	-0.002(9)
O1: x	0.492(3)	0.496(5)	0.498(7)
z	0.064(7)	0.059(7)	0.063(8)
O2: x	0.276(8)	0.277(8)	0.269(9)
y	0.033(4)	0.032(5)	0.029(7)
z	0.723(6)	0.722(8)	0.731(9)
M_{FM} (μ_B)	3.29(5)	3.0(1)	2.6(1)
M_{AFM} (μ_B)	–	1.1(1)	1.7(1)
R_p (%)	7.05	8.91	8.28
R_{wp} (%)	6.30	7.52	8.24

При нормальном давлении и $T < T_C = 240$ К в $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ наблюдалось появление магнитного вклада в интенсивность ядерных рефлексов (101)/(020) при $d_{hkl} \approx 3.88$ Å и (200)/(002)/(121) при $d_{hkl} \approx 2.75$ Å (рис.1), что свидетельствовало о возникновении ферромагнитного состояния. Магнитные моменты Mn расположены в плоскости (ac), их рассчитанное значение – $3.29(5) \mu_B$ при $T = 12$ К близко к величине, полученной в [12].

При $P = 1.5$ ГПа с понижением температуры при $T < T_N \approx 150$ К наблюдалось появление новых магнитных рефлексов при $d_{hkl} \approx 7.47$ Å и 3.44 Å (рис.1). Анализ дифракционных данных показал, что они соответствуют возникновению антиферромагнитного состояния со структурой А-типа [1] и вектором распространения $q = (0\ 10)$. Магнитные моменты Mn в такой АФМ структуре лежат в плоскостях (ac), они ориентированы параллельно друг другу в пределах этих плоскостей и меняют направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных оси b орторомбической структуры. С увеличением давления наблюдалось возрастание интенсивности АФМ рефлексов и уменьшение ФМ вклада в ядерные рефлексы, что свидетельствовало об увеличении объемной доли АФМ фазы. Рассчитанные на основе эффективных значений магнитных моментов при $T = 12$ К (таблица) объемные доли ФМ и АФМ фаз составили 88% и 12% при $P = 1.5$ ГПа, 70% и 30% при $P = 4.5$ ГПа, соответственно.

Кристаллическая структура $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ является орторомбически искаженной модификацией

идеальной кубической структуры перовскита с параметрами $a \approx c \approx a_p\sqrt{2}$, $b \approx 2a_p$. Вследствие уширения дифракционных пиков из-за наличия градиента распределения давления по объему образца, при уточнении структурных параметров по методу Ритвельда наблюдалась сильная корреляция между параметрами элементарной ячейки. Поэтому их соотношение $a : b : c$ при различных давлениях рассчитывалось на основе барических зависимостей [7], определенных с более высоким разрешением методом рентгеновской дифракции и фиксировалось. Полученные зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления имеют почти линейный характер (рис.2). Рассчитанные линейные сжимаемос-

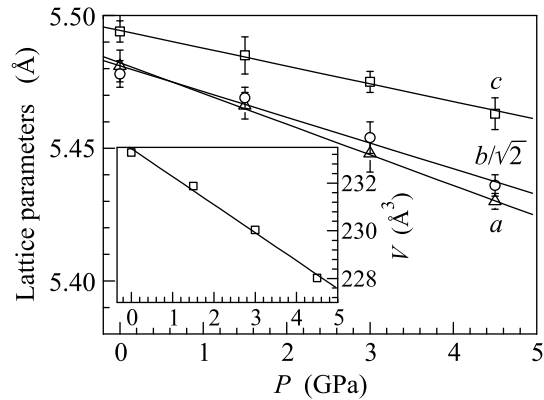


Рис.2. Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ от давления и их линейная интерполяция. На вставке: зависимость объема элементарной ячейки $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ от давления

ти $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ ($a_i = a, b, c$) параметров элементарной ячейки при $T = 295$ К: $k_a = 0.0017$, $k_b = 0.0020$, $k_c = 0.0014 \text{ ГПа}^{-1}$ близки к величинам, полученным в [7].

Кислородные октаэдры MnO_6 содержат три пары неэквивалентных связей Mn-O – Mn-O1, направленную вдоль оси b , Mn-O2a и Mn-O2b, расположенные в плоскости (ac). С увеличением давления наблюдается анизотропное сжатие связей Mn-O (рис.3), приводящее к одноосному сжатию кислородных октаэдров вдоль оси b . Коэффициент линейной сжимаемости длин связей $k_i = -(1/l_{\text{Mn-O}i})(dl_{\text{Mn-O}i}/dP)_T$ ($i = 1, 2a, 2b$) при $T = 295$ К имеет максимальное значение для связи Mn-O1, $k_1 = 0.0020 \text{ ГПа}^{-1}$, а соответствующие величины для связей Mn-O2a и Mn-O2b несколько меньше, $k_{2a} = 0.0017$ и $k_{2b} = 0.0015 \text{ ГПа}^{-1}$. С увеличением давления от 0 до 4.5 ГПа происходит увеличение валентных углов в кислородных октаэдрах MnO_6 , угол Mn-O1-Mn возрастает от 159.2 до 160.50° , а угол Mn-O2-Mn – от 160.58 до 161.80° .

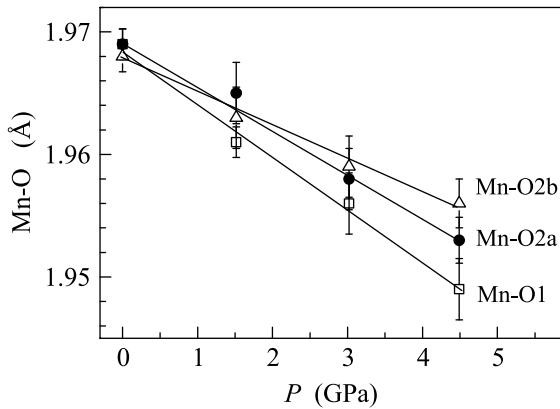


Рис.3. Зависимости длин связей Mn-O в $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ от давления и их линейная интерполяция

Для определения барической зависимости температуры Кюри от давления температурные зависимости эффективного магнитного момента ФМ фазы, измеренные при различных давлениях, интерполировались функцией, описывающей температурную зависимость магнитного момента ферромагнетика в приближении молекулярного поля [13]:

$$\frac{M}{M_0} = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \frac{M T_C}{M_0 T} \right), \quad (1)$$

где B_S – функция Бриллюэна, S – спин ионов Mn ($S = 3/2$) и M_0 – магнитный момент при $T = 0$. С увеличением давления наблюдается почти линейное возрастание T_C с величиной $dT_C/dP \approx 12$ К/ГПа (рис.4). Данное значение близко к величине $dT_{IM}/dP \approx 15$ К/ГПа, рассчитанной на основе данных [5] для аналогичного диапазона давления.

В рамках модели двойного обмена магнитные и транспортные свойства манганитов определяются величиной ширины зоны носителей заряда W , и в приближении сильного внутриатомного обменного взаимодействия ($J_H \gg W$) $T_C \approx T_{IM} \propto W$ [14]. В случае отсутствия ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров ширина зоны носителей заряда определяется интегралом переноса e_g электронов в цепочках $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ и зависит от средней величины длины связи Mn-O l и угла Mn-O-Mn ϕ , как $W = W_0 \sim \cos^2 \phi / l^{3.5}$ [15, 16]. Рассчитанное увеличение ширины зоны за счет вариации только структурных параметров в диапазоне высоких давлений 0–4.5 ГПа составляет около 4 %, что соответствует величине $(dT_C/dP)_0 \approx 2$ К/ГПа, которая значительно меньше экспериментального значения. Наличие статических кооперативных ян-теллеровских искажений кислородных октаэдров приводит к образова-

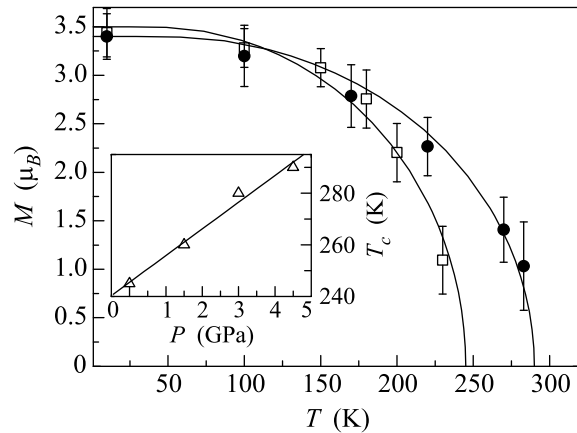


Рис.4. Зависимость эффективного магнитного момента M ферромагнитной фазы от температуры для давлений $P = 0$ (светлые символы), 4.5 ГПа (черные символы) и их интерполяция функцией (1). На вставке: зависимость температуры Кюри от давления и ее линейная интерполяция

нию поляронов и эффективному изменению ширины зоны [17],

$$W \sim W_0 \exp(-\gamma E_{JT}/\hbar\omega). \quad (2)$$

Здесь E_{JT} – энергия связи полярона, ω – характерная частота фононных мод, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров, $0 < \gamma < 1$ – параметр, характеризующий силу электрон-фононного взаимодействия. Для оценки величины (dT_C/dP) можно воспользоваться температурными зависимостями электросопротивления R $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при различных давлениях из [7], которые позволяют рассчитать значения активационной энергии $E_a \approx \frac{1}{2}E_{JT}$ [18] с помощью выражения $R = R_0 T \exp(E_a/kT)$ и барической зависимости частоты моды $B_{2g}(1)$ колебаний кислородных октаэдров из [6]. С увеличением давления от 0 до ~5 ГПа E_{JT} уменьшается с 92 до 69 мэВ, а $\hbar\omega_{B_{2g}(1)}$ возрастает с 78 до 82 мэВ. Полагая $\gamma = 1$, из (2) получаем значение $(dT_C/dP)_{\text{calc}} \approx 18$ К/ГПа, близкое к экспериментальному $dT_C/dP \approx 12$ К/ГПа. Для более точных оценок dT_C/dP необходимы дополнительные предположения о барическом поведении параметра γ .

Возможной причиной появления АФМ фазы А-типа в $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях может являться анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров вдоль оси b орторомбической структуры. Согласно недавним теоретическим [19] и экспериментальным [20] исследованиям, магнитные свойства манганитов существенным образом зависят от величины псевдотетрагонального искажения кислородных октаэдров, которое для $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$

можно оценить как $t \approx l_{\text{Mn-O1}}/l_{\text{Mn-O2}} = 0.997$ при $P = 4.5$ ГПа и $T = 295$ К. В случае псевдотетрагонального искажения $t < 1$ происходит преимущественное заселение $d(x^2 - z^2)e_g$ орбиталей ионов Mn и уменьшение обменного интеграла между ближайшими соседями в направлении одноосного сжатия. Эти факторы создают предпочтительные условия для формирования АФМ состояния типа А [19]. Возникновение АФМ фазы А-типа сопровождается дополнительным одноосным сжатием кристаллической решетки, что проявляется в орторомбических манганитах со структурой пр. гр. $R\bar{3}m$, как правило, в заметном уменьшении параметра b и некоторого увеличения параметров a и c элементарной ячейки. Из анализа положения характерных магнитных рефлексов (010) и (111) можно оценить значения $a \approx c \approx 5.48$ Å и $b \approx 7.45$ Å для АФМ структуры А-типа при $P = 4.5$ ГПа и $T = 12$ К. Данные величины сравнимы с параметрами элементарной ячейки для манганитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, в которых АФМ фаза А-типа наблюдается при нормальном давлении и низких температурах при $0.5 < x < 0.6$ [21].

ФМ металлическая фаза и АФМ фаза А-типа допированных манганитов при нормальном давлении имеют существенные различия транспортных свойств и типа искажения кислородных октаэдров [21, 22]. Поэтому появление АФМ фазы А-типа при высоких давлениях может быть возможной причиной аномального поведения барических зависимостей температуры перехода диэлектрик – металл T_{IM} [5] и частоты колебательной моды кислородных октаэдров $\omega_{B_{2g}(1)}$ [6], наблюдаемых в $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$.

Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что воздействие внешнего высокого давления приводит к возникновению АФМ состояния А-типа в манганите $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ и подавлению исходного ФМ состояния, объемная доля которого уменьшается с ростом давления. Возможной причиной данного явления может быть анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров MnO_6 , которое приводит к преимущественному заселению $d(x^2 - z^2)e_g$ орбиталей ионов Mn. Значительное увеличение температуры Кюри перехода в ФМ состояние, наблюдаемое в эксперименте, может быть объяснено в рамках модели двойного обмена с учетом электрон-фононного взаимодействия, которая позволяет получить удовлетворительные расчетные оценки T_C на основе экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 03-02-16879 и Программы ОФН РАН “Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи” (Проект # 14 УрО РАН, договор № 11/05).

1. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Physics Reports* **344**, 1 (2001).
2. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
3. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
4. P-G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
5. P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 175501 (2003).
6. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1251 (2001).
7. C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio et al., *Phys. Rev. B* **65**, 012111 (2001).
8. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., *Physica B* **265**, 258 (1999).
9. V. P. Glazkov and I. N. Goncharenko, *Fizika i Tekhnika Vysokih Davlenij (in Russian)* **1**, 56 (1991).
10. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, *J. Appl. Cryst.* **25**, 447 (1992).
11. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
12. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
13. A. B. Beznosov, V. A. Desnenko, E. L. Fertman et al., *Phys. Rev. B* **68**, 054109 (2003).
14. N. Furukawa, In: *Physics of Manganites*, Eds. T. A. Kaplan and S. D. Mahanti, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, p. 1; N. Furukawa, preprint cond-mat/9812066.
15. W. A. Harrison, *The Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, CA, 1980.
16. V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. Garcia-Munoz et al., *Phys. Rev. B* **56**, R10009 (1997).
17. J. Fontcuberta, V. Laukhin, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **60**, 6266 (1999).
18. D. P. Kozlenko and B. N. Savenko, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 9031 (2004).
19. Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3169 (2000).
20. Y. Konishi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999).
21. R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano et al., *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
22. J. Hejtmanek, J. Pollert, E. Jirák et al., *Phys. Rev. B* **66**, 014426 (1999).