

О спин-волновом спектре в слоистой антиферромагнитной структуре соединения LaMnO_3

© Б.В. Карпенко, Л.Д. Фальковская, А.В. Кузнецов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: fish3000@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2007 г.
В окончательной редакции 22 февраля 2008 г.)

Получены теоретические выражения для энергии спиновых волн в слоистой антиферромагнитной структуре (тип *A*), которая реализуется в перовскитоподобном соединении LaMnO_3 . Учтены взаимодействия гайзенберговского обменного типа центрального спинового момента трехвалентного иона марганца (спин $S = 2$) с восемнадцатью соседями из пяти координационных сфер, а также одноионная энергия магнитной анизотропии. Всего в рассмотрении фигурируют шесть параметров: пять обменных интегралов и одна постоянная анизотропии. При этом три интеграла определяют взаимодействия в *2D*-ферромагнитных плоскостях и два — межплоскостное взаимодействие. Формулы для энергии магнонов справедливы для любого направления и величины квазиимпульса в первой зоне Бриллюэна. Для трех основных кристаллографических направлений произведено сравнение теории с экспериментальными данными для дисперсионных кривых, полученных из исследований по неупругому рассеянию нейтронов в LaMnO_3 . Анализ показал, что внутриплоскостное ферромагнитное взаимодействие может более чем в шестнадцать раз превосходить антиферромагнитное межплоскостное. Настоящие выводы сравниваются с результатами других авторов.

Работа выполнена по плану РАН (тема № 01.2.006 13391) при частичной поддержке программы Президиума УрО РАН „Новые материалы и структуры“ и проекта РФФИ (грант № 06-03-90893 Мол-а).

PACS: 75.30.Ds, 75.30.Et, 75.47.Lx

1. Введение

В течение длительного времени не ослабевают интерес к перовскитоподобным манганитам со смешанной валентностью ионов марганца, таким, как например $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, в которых вместо лантана может стоять другой редкоземельный элемент, а вместо кальция — иной двухвалентный металл. Наличие в каком-либо соединении трехвалентных и четырехвалентных ионов марганца, обладающих соответственно четырьмя (спин $S = 2$) и тремя ($S = 3/2$) *3d*-электронами, приводит к замечательным явлениям. В частности, в системе могут возникать двойной обмен, магнитное, зарядовое и орбитальное упорядочения, вигнеровская кристаллизация, гигантские изотопический эффект и внутренний фотоэффект, а также интригующее колоссальное магнетосопротивление. Эти соединения называют сильно коррелированными электронными системами из-за нетривиального взаимодействия магнитных, зарядовых, орбитальных и решеточных степеней свободы. Сведения теоретического и экспериментального характера можно найти в фундаментальном обзоре [1].

В магнитном отношении перовскитоподобные манганиты весьма разнообразны. Так, в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в зависимости от степени легирования *x* одна спиновая магнитная конфигурация сменяет другую. С ростом *x* антиферромагнитная слоистая структура (тип *A*) переходит в трехмерную ферромагнитную структуру (тип *B*), затем возникает новая антиферромагнитная

конфигурация (тип *C*) и, наконец, еще одна антиферромагнитная структура (тип *G*). Закономерности этих фазовых переходов теоретически исследованы в работе [2]. Помимо этих основных коллинеарных магнитных структур возможны также и более сложные. Кроме того, есть указания на существование неколлинеарного антиферромагнетизма.

Помимо изучения типов магнитных упорядочений огромный интерес представляют исследования спектра элементарных возбуждений. Знание спектра магнонов может быть очень важным, поскольку позволяет из сравнения с экспериментом определить величину и знаки обменных интегралов. Зная последние, можно высказать определенные суждения о перекрытиях волновых функций и механизмах обменных взаимодействий. Неоценимое значение имеют эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на спиновых волнах [3–13]. В настоящей работе исследуется энергетический спектр спиновых волн в исходном соединении LaMnO_3 . Двойной обмен здесь отсутствует, так как в стехиометрическом LaMnO_3 есть только трехвалентные ионы марганца и нет четырехвалентных, т.е. нет электронов проводимости. По всей вероятности, либо обменное взаимодействие в этом диэлектрике реализуется благодаря прямому перекрытию волновых *3d*-функций ионов марганца, либо здесь имеет место сверхобмен с участием кислорода, либо косвенное взаимодействие через фононы.

Далее приведены сведения о кристаллической и магнитной структурах, выбраны параметры взаимодействий и вид гамильтониана, определен спин-волновой спектр произведено сравнение с экспериментальными дисперсионными кривыми и сделана попытка найти численные значения параметров.

2. Структура, выбор параметров взаимодействия

Соединение LaMnO_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$ ($N62$), структурный тип GdFeO_3 . Элементарная ячейка представлена на рис. 1, на котором указаны только узлы ионов марганца. Цифры 1–4 нумеруют четыре решетки Бравэ. Интересующая нас антиферромагнитная фаза А, изображенная вместе с другими магнитными структурами на рис. 2, состоит из ферромагнитных (ab)-плоскостей, суммарные магнитные моменты которых направлены поочередно вдоль и против кристаллографической оси b . Антиферромагнитная структура является двухподрешеточной. Одна подрешетка включает в себя первую и вторую решетку Бравэ, а другая — третью и четвертую.

Чаще всего при анализе обменных взаимодействий учитывают взаимодействия только между ближайшими соседями, хотя этого учета может оказаться недостаточно. С другой стороны, невозможно сказать заранее, сколько соседей нужно брать для адекватного описания

ситуации. Мы выберем, в известной степени произвольно, взаимодействия с восемнадцатью соседями из четырех координационных сфер, ориентируясь только на междоузельные расстояния, хотя известно, что направление вектора-соседа может играть решающую роль. Итак, представим векторы-координаты соседей

$$\Delta_1 = -\Delta_2 = (0, a/2, b/2);$$

$$\Delta_3 = -\Delta_4 = (0, a/2, -b/2); \quad (1)$$

$$\Delta_5 = -\Delta_6 = (0, a, 0); \quad (2)$$

$$\Delta_7 = -\Delta_8 = (0, 0, b); \quad (3)$$

$$\Delta_9 = -\Delta_{10} = (c/2, 0, 0); \quad (4)$$

$$\Delta_{11} = -\Delta_{12} = (c/2, a/2, b/2);$$

$$\Delta_{13} = -\Delta_{14} = (c/2, a/2, -b/2);$$

$$\Delta_{15} = -\Delta_{16} = (c/2, -a/2, b/2);$$

$$\Delta_{17} = -\Delta_{18} = (c/2, -a/2, -b/2). \quad (5)$$

В этих формулах a, b, c — параметры решетки. Согласно работе [3], $a = 5.5333 \text{ \AA}$, $b = 5.7461 \text{ \AA}$, $c = 7.6637 \text{ \AA}$. Тогда численные значения длин векторов из (1)–(5) будут

$$|\Delta_1| = |\Delta_2| = |\Delta_3| = |\Delta_4| = 3.9886 \text{ \AA}, \quad (6)$$

$$|\Delta_5| = |\Delta_6| = 5.5333 \text{ \AA}, \quad (7)$$

$$|\Delta_7| = |\Delta_8| = 5.7461 \text{ \AA}, \quad (8)$$

$$|\Delta_9| = |\Delta_{10}| = 3.8319 \text{ \AA}. \quad (9)$$

$$|\Delta_{11}| = |\Delta_{12}| = |\Delta_{13}| = |\Delta_{14}| = |\Delta_{15}| \\ = |\Delta_{16}| = |\Delta_{17}| = |\Delta_{18}| = 5.531 \text{ \AA}. \quad (10)$$

Следующие соседи находятся на расстоянии 6.7306 \AA , но мы уже не будем их учитывать.

Из соображений симметрии мы имеем здесь пять различных параметров обменного взаимодействия

$$I_1 \text{ для векторов } \Delta_1 - \Delta_4, \quad (11)$$

$$I_2 \text{ для векторов } \Delta_5, \Delta_6, \quad (12)$$

$$I_3 \text{ для векторов } \Delta_7, \Delta_8, \quad (13)$$

$$I_4 \text{ для векторов } \Delta_9, \Delta_{10}, \quad (14)$$

$$I_5 \text{ для векторов } \Delta_{11} - \Delta_{18}. \quad (15)$$

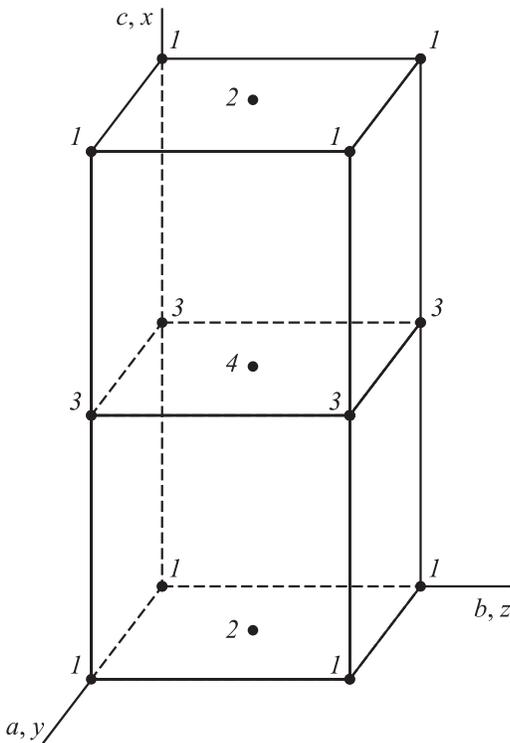


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла LaMnO_3 . Указаны только ионы марганца.

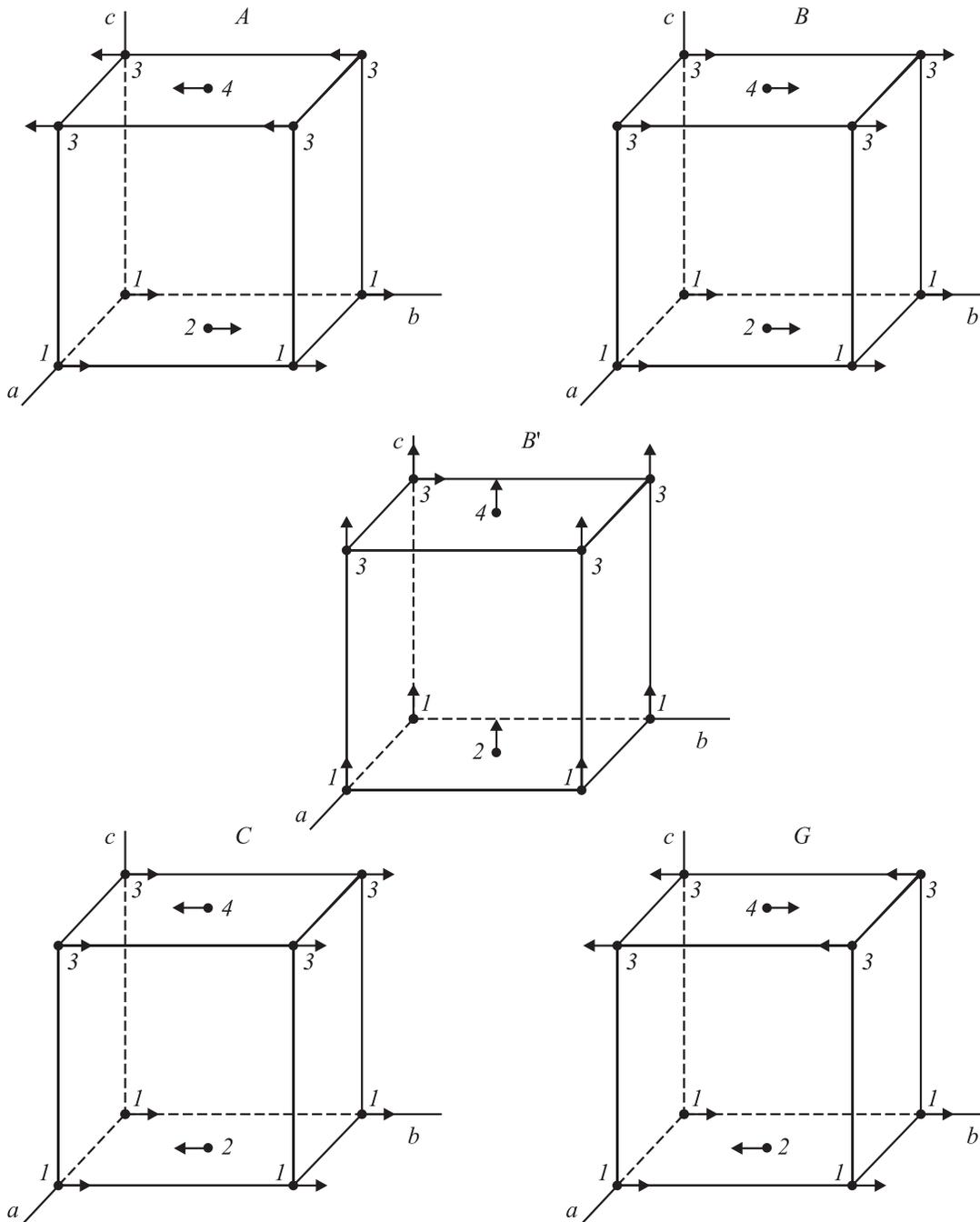


Рис. 2. Фрагмент антиферромагнитной структуры A в LaMnO_3 . Изображены также другие возможные магнитные фазы соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Стрелки показывают направление магнитных моментов.

Помимо этих пяти параметров введем еще постоянную анизотропии D , которая ориентирует ось антиферромагнетизма вдоль кристаллографической оси b .

3. Гамильтониан, энергетический спектр

Примем, что обменное взаимодействие описывается гамильтонианом Гайзенберга, а энергия анизотропии

имеет одноионный характер

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{18} \sum_{\mathbf{m}_i} I(\mathbf{m}_i, \mathbf{m}_i + \Delta_j) \mathbf{S}(\mathbf{m}_i) \mathbf{S}(\mathbf{m}_i + \Delta_j) - D \sum_{i=1}^2 \sum_{\mathbf{m}_i} (S_{\mathbf{m}_i}^z)^2, \quad (16)$$

где i нумерует подрешетки, а \mathbf{m}_i пробегает N значений радиус-векторов узлов каждой из подрешеток. Предпола-

гается, что $D > 0$. Далее, переходя обычным образом от операторов спинов к операторам вторичного квантования и совершая диагонализацию с помощью преобразования Фурье, получаем выражение для энергии магнонов w как функции приведенного квазиимпульса q

$$w(q) = \sqrt{t_1^2 - t_2^2} \quad (17)$$

$$t_1 = -2S[I_1(\gamma_1 - 4) + I_2(\gamma_2 - 2) + I_3(\gamma_3 - 2) + 2I_4 + 8I_5 - D], \quad (18)$$

$$t_2 = -2S[I_4\gamma_4 + I_5\gamma_5], \quad (19)$$

$$\gamma_1 = 4 \cos \pi q_y \cos \pi q_z, \quad (20)$$

$$\gamma_2 = 2 \cos 2\pi q_y, \quad (21)$$

$$\gamma_3 = 2 \cos 2\pi q_z, \quad (22)$$

$$\gamma_4 = 2 \cos \pi q_x, \quad (23)$$

$$\gamma_5 = 8 \cos \pi q_x \cos \pi q_y \cos \pi q_z. \quad (24)$$

Выражение для $w(q)$ справедливо во всей зоне Бриллюэна.

4. Сравнение с экспериментом

Мусса с соавторами [3] исследовали неупругое рассеяние нейтронов и получили дисперсионные кривые для основных кристаллографических направлений в LaMnO_3 . Экспериментальные точки воспроизведены на рис. 3–5. Попробуем сравнить наши результаты с этими экспериментальными данными для направлений $[100]^*$, $[110]^*$, $[001]^*$. Из соотношений (17)–(24) получаем

$$w_{[100]^*} = (a_1 + b_1 \cos \pi q_y + c_1 \cos^2 \pi q_y + d_1 \cos^3 \pi q_y + f_1 \cos^4 \pi q_y)^{1/2}, \quad (25)$$

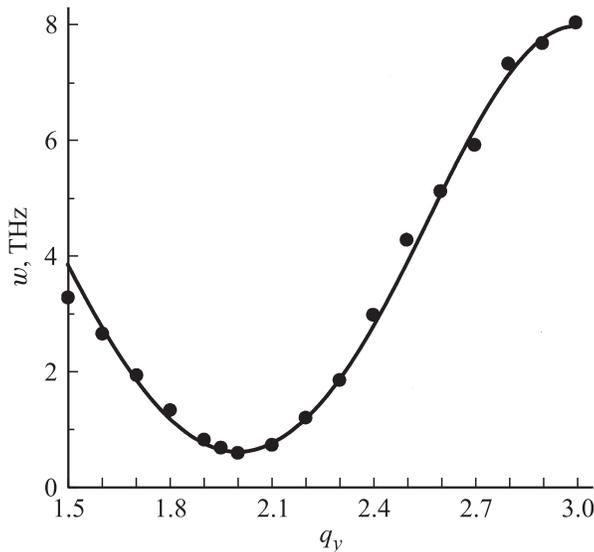


Рис. 3. Дисперсионные кривые для направления $[100]^*$.

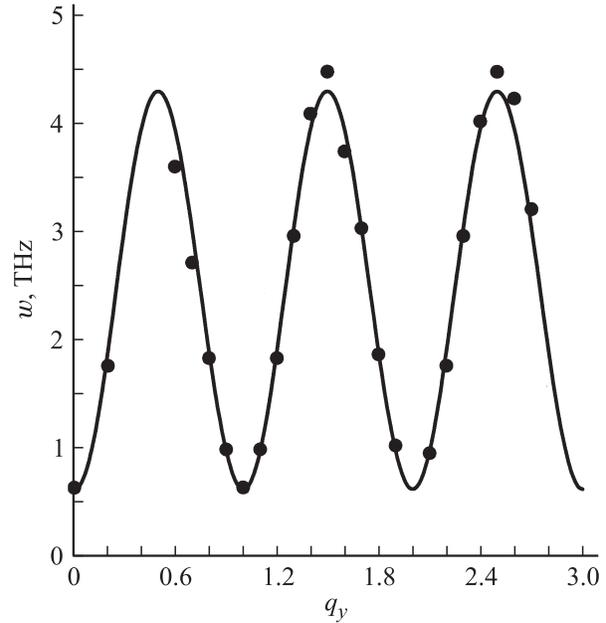


Рис. 4. Дисперсионные кривые для направления $[110]^*$.

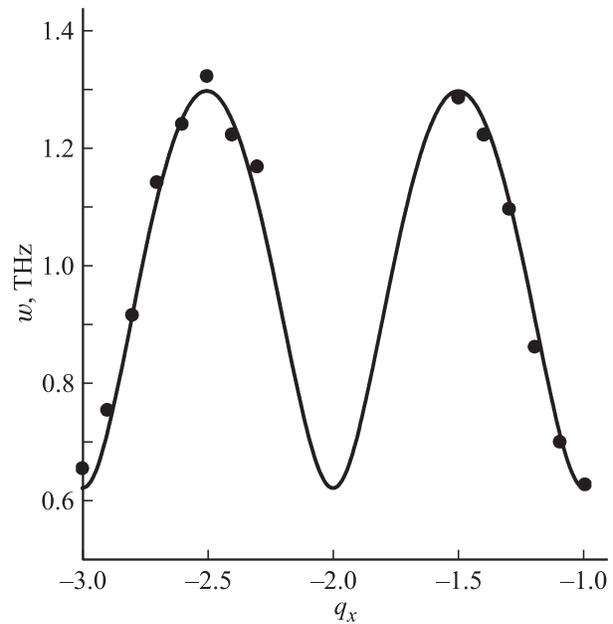


Рис. 5. Дисперсионные кривые для направления $[001]^*$.

$$w_{[110]^*} = (a_2 + b_2 \sin^2 \pi q_y + c_2 \sin^4 \pi q_y)^{1/2}, \quad (26)$$

$$w_{[001]^*} = (a_3 + b_3 \cos^2 \pi q_x)^{1/2}, \quad (27)$$

где

$$a_1 = 16 [16(I_1 + I_2)^2 + (2I_4 + 8I_5 - D)(2I_4 + 8I_5 - D - 8I_1 - 8I_2) - 4I_4^2], \quad (28)$$

$$b_1 = 128 [I_1(-4I_1 - 4I_2 + 2I_4 + 8I_5 - D) - 4I_4I_5], \quad (29)$$

$$c_1 = 128[2I_1^2 + I_2(-4I_1 - 4I_2 + 2I_4 + 8I_5 - D) - 8I_5^2], \quad (30)$$

$$d_1 = 512I_1I_2, \quad (31)$$

$$f_1 = 256I_2^2, \quad (32)$$

$$a_2 = -16D[4(I_4 + 4I_5) - D], \quad (33)$$

$$b_2 = 128[-(I_1 + I_2 + I_3) \times (2I_4 + 8I_5 - D) + 4(I_4 + 4I_5)I_5], \quad (34)$$

$$c_2 = 256[(I_1 + I_2 + I_3)^2 - 4I_5^2], \quad (35)$$

$$a_3 = 16(2I_4 + 8I_5 - D)^2, \quad (36)$$

$$b_3 = -64(I_4 + 4I_5)^2, \quad (37)$$

где мы положили $S = 2$.

Для нахождения численных значений параметров I_1 – I_5 и D воспользуемся методом наименьших квадратов, минимизируя квадратичное отклонение по этим параметрам, используя все 54 экспериментальные точки для всех трех направлений одновременно. Получающаяся при этом нелинейная система шести уравнений для шести неизвестных имеет решение

$$\begin{aligned} I_1 &= 0.588, \quad I_2 = -0.010, \quad I_3 = 0.011, \\ I_4 &= -1.226, \quad I_5 = 0.271, \quad D = 0.040 \end{aligned} \quad (38)$$

в единицах ТГц. Расчетные кривые для трех направлений при этих параметрах представлены на рис. 3–5 сплошными линиями вместе с экспериментальными точками. Для приближенного определения погрешности расчетов и устойчивости метода зададимся умеренной величиной в 10% для относительной ошибки в экспериментальных значениях энергии при любых квазиимпульсах (в работе [3] значения ошибок не приводятся). Затем произведем разброс исходных экспериментальных значений энергии (точки на рис. 3–5) на величину $\pm 10\%$ посредством генератора случайных чисел и вновь вычислим величины $I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, D$. Эту процедуру мы проделали 20 раз. Усредненные по двадцати наборам наши параметры имеют значения

$$\begin{aligned} \langle I_1 \rangle &= 0.550, \quad \langle I_2 \rangle = -0.009, \quad \langle I_3 \rangle = 0.011, \\ \langle I_4 \rangle &= -1.142, \quad \langle I_5 \rangle = 0.250, \quad \langle D \rangle = 0.039. \end{aligned} \quad (39)$$

Определяя среднеквадратичные отклонения, получаем относительные погрешности δ

$$\begin{aligned} \delta(I_1) &= 18\%, \quad \delta(I_2) = 59\%, \quad \delta(I_3) = 32\%, \\ \delta(I_4) &= 20\%, \quad \delta(I_5) = 23\%, \quad \delta(D) = 11\%. \end{aligned} \quad (40)$$

Величины параметров из (38) находятся внутри доверительных интервалов.

5. Обсуждение

Вначале сравним наши решения (38) с результатами работ [3,11,14]. В [3,11] считается, что $I_1 > 0$ и $I_4 < 0$, как и у нас (мы используем обозначения настоящей работы). Однако авторы этих работ учитывали лишь взаимодействия с соседями первого порядка (параметры I_1 и I_4), тогда как мы учитываем и соседи второго порядка (I_2, I_3 и I_5). Математическая обработка экспериментальных данных (они показаны здесь на рис. 3–5), проведенная в работе [3], дала результаты

$$I_1 = 0.2, \quad I_4 = -0.14, \quad D = 0.04 \quad (41)$$

в единицах ТГц. Сравнение этих величин с нашими числами из (38) показывает, что совпадает только величина D , тогда как I_1 и I_4 различаются очень сильно. Заметим, что сами авторы [3] отмечают трудности в их методе обработки при определении параметра I_4 : если эта величина определена из направления $[001]^*$, то она составляет -0.14 ТГц, тогда как определенная из дисперсионных кривых в плоскости (a, b) она равна нулю.

Авторы работы [14] не исследовали дисперсионные кривые, а вычислили I_1 и I_4 исходя из своей теоретической модели. Они получили 0.28 ТГц для I_1 и -0.21 ТГц для I_4 . Эти величины тоже существенно отличаются от наших (38).

Причины указанного расхождения наших результатов с данными работы [3] состоят, вероятно, в следующем: во-первых, мы учли большее число параметров взаимодействия, а во-вторых, эти параметры определены для всех трех направлений одновременно, а не по отдельности. Что же касается расхождений с результатами работы [14], то можем лишь отметить, что модельные микроскопические вычисления и результаты обработки дисперсионных кривых еще не достигли достаточно хорошего согласия.

Из выражений (38) и (39) видно, что обменное взаимодействие существенно анизотропно. Это обстоятельство находится в согласии с явлением орбитального упорядочения, открытым методом резонансного рентгеновского рассеяния в LaMnO_3 в работе [15]. Величины обменных интегралов определяются как расстоянием между ионами, так и взаимной ориентацией $3d$ -функций. Из рис. 1 работы [15] следует, что I_1 и I_5 соответствуют взаимной „перпендикулярности“ лепестков волновых функций, а I_2, I_3 и I_4 — „параллельности“, откуда и возникает сильная анизотропия обмена.

Отметим далее следующее обстоятельство. Если вычислить по известной формуле молекулярного поля величину температуры Нееля T_N с использованием чисел из (38), то она окажется равной 500 К, тогда как экспериментальное значение составляет 140 К [3]. По нашему мнению, такое большое несовпадение имеет следующее объяснение. Во-первых, как известно, теория

молекулярного поля дает завышенное значение температуры упорядочения, а во-вторых, в нашей ситуации этой теорией вообще нельзя пользоваться. В самом деле, введем две величины J_1 и J_2

$$J_1 = 4I_1 + 2I_2 + 2I_3, \quad J_2 = I_4 + 4I_5. \quad (42)$$

Величина J_1 есть суммарное взаимодействие в ферромагнитной плоскости, а J_2 — между плоскостями. При значениях (38) имеем $J_1 = 2.354$, $J_2 = -0.142$, $x \equiv |J_2|/J_1 = 0.06$. Столь малое значение отношения x позволяет считать нашу систему квазидвумерным магнетиком. В этом случае температуру упорядочения следует вычислять методом, отличающимся от метода молекулярного поля. В [16–19] была разработана методика температурной функции Грина для вычисления T_N и T_C в слоистых квазидвумерных структурах. Показано, как с изменением отношения межплоскостного параметра обменного взаимодействия к внутривоскостному от 1 до 0 температура упорядочения меняется от максимальной до нуля. К сожалению, мы не можем воспользоваться этими расчетами, поскольку они выполнены для частного случая $S = 1/2$ и учитывают лишь два параметра взаимодействия. Тем не менее можно с определенностью считать, что малое значение x в нашем случае несомненно приведет к понижению расчетной величины T_N (может быть, даже в несколько раз).

Расчетная парамагнитная температура Нееля Θ_N при значениях (38) составляет 400 К. Нельзя надеяться на экспериментальное подтверждение этого значения. Дело в том, что для определения Θ_N необходимо производить высокотемпературные измерения магнитной восприимчивости, но при повышении температуры меняются параметры решетки и происходят фазовые переходы. Таким образом, возникает неопределенность в нахождении Θ_N . В работах [20–22] были найдены две парамагнитные температуры Нееля: „низкотемпературная“ (75 К) и „высокотемпературная“ (205 К).

Проверка на устойчивость решения (38) показала, что средние значения (39) близки к исходным (38). Относительные погрешности $\delta(I_2)$ и $\delta(I_3)$ весьма велики, однако сами величины I_2 и I_3 малы и не вносят существенного вклада в общую величину обменного взаимодействия. Обменные интегралы I_1 , I_4 и I_5 определяют магнетизм соединения LaMnO_3 .

6. Заключение

Анализ дисперсионных кривых спиновых волн в LaMnO_3 показал большую анизотропию обменных взаимодействий: для соседей первого порядка они разного знака, а для соседей второго порядка они могут быть как разного знака, так и различаться во много раз по абсолютной величине. Эта анизотропия, вызванная явлением орбитального упорядочения, приводит к квазидвумерности магнетика. В целом, расчетные кривые соответствуют экспериментальным данным.

Авторы благодарят В.В. Дякина за полезное обсуждение работы и Л.В. Карпенко за помощь при оформлении.

Список литературы

- [1] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance, the physics of manganites and related compounds. Springer-Verlag, Berlin, etc. (2002). 448 p.
- [2] B.V. Karpenko, L.D. Falkovskaya, A.V. Kuznetsov. *Condmat/0509507* (2005). 31 p.
- [3] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Mouden, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **54**, 15 149 (1996).
- [4] M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **56**, R 497 (1997).
- [5] M. Hennion, F. Moussa, G. Bioteau, J. Rodriguez-Carnajal, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
- [6] M. Hennion, F. Moussa, G. Bioteau, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **61**, 9513 (2000).
- [7] G. Bioteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **64**, 104 421 (2001).
- [8] F. Moussa, M. Hennion, F. Wang, P. Kober, J. Rodriguez-Carvajal, P. Reutler, L. Pinsard, A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **67**, 214 430 (2003).
- [9] F.G. Perring, G. Aeppli, S.M. Hayden, S.A. Carter, J.P. Remeika, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 711 (1996).
- [10] H.Y. Hwang, P. Dai, S.-W. Cheong, G. Aeppli, D.A. Tennant, H.A. Mook. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1316 (1998).
- [11] M. Hennion, F. Moussa. *New J. Phys.* **7**, 84 (2005).
- [12] F. Ye, P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, H. Sha, J.W. Lynn, H. Kawano-Furukawa, Y. Tomioka, Y. Tokura, J. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 047204-1 (2006).
- [13] F. Ye, P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, D.T. Adroja, T.G. Perring, Y. Tomioka, Y. Tokura. *Phys. Rev. B* **75**, 144 408-1 (2007).
- [14] L.F. Feiner, A.M. Oleś. *Physica B* **259–261**, 796 (1999).
- [15] Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, Y. Endoh. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [16] M.E. Lines. *Phys. Rev.* **133**, A841 (1964).
- [17] M.E. Lines. *Phys. Rev.* **135**, A 1336 (1964).
- [18] B.V. Karpenko, L.D. Falkovskaya, V.V. Diakin, S.L. Kaybitcheva. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7/8**, 57 (2002).
- [19] B.V. Karpenko, L.D. Falkovskaya, V.V. Dyakin, A.V. Kuznetsov, S.L. Kaybitcheva. *Phys. Low-Dim. Struct.* **5/6**, 53 (2003).
- [20] F. Prado, R. Zysler, L. Morales, A. Caneiro, M. Tovar, M.T. Causa. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 481 (1999).
- [21] M.T. Causa, G. Alejandro, R. Zysler, F. Prado, A. Caneiro, M. Tovar. *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 506 (1999).
- [22] M. Tovar, G. Alejandro, A. Butera, A. Caneiro, M.T. Causa, F. Prado, R.D. Sánchez. *Phys. Rev. B* **60**, 10 199 (1999).