

05,11

Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$

© Н.В. Баранов^{1,2}, В.Г. Плещев¹, Е.М. Шерокалова¹, Н.В. Селезнева¹, А.С. Волегов¹¹ Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2010 г.)

Проведено исследование кристаллической структуры и магнитных свойств слоистых соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$), интеркалированных атомами железа. Показано, что замещение серы селеном сопровождается ростом объема элементарной ячейки и переходом от ферромагнитного поведения к антиферромагнитному, а также немонотонным изменением парамагнитной температуры Кюри. Интеркалированные атомы железа обладают меньшими значениями эффективного момента ($3.4\text{--}4.0 \mu_B$) по сравнению с ожидаемым $4.89 \mu_B$ для иона Fe^{2+} при $g = 2$. Полученные результаты обсуждаются в предположении о наличии гибридизации $3d$ -электронных состояний интеркалированных атомов Fe с электронными состояниями соединений-матриц $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ и конкуренции обменных взаимодействий разного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.

1. Введение

Проведенные ранее исследования слоистых дихалькогенидов переходных металлов групп VI и V, интеркалированных атомами $3d(M)$ -элементов, обладающих незаполненной $3d$ -электронной оболочкой, показали, что соединения типа M_xTX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$; $T = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$) при небольших концентрациях внедренных атомов ($x < 0.25$) обладают свойствами, характерными для спиновых или кластерных стекол, а при увеличении концентрации интеркаланта в них может устанавливаться дальний ферромагнитный (Φ) или антиферромагнитный ($A\Phi$) порядок [1–4]. Дальний магнитный порядок с достаточно высокими критическими температурами (выше 100 K) был обнаружен, в частности, в соединениях M_xTX_2 , интеркалированных атомами хрома [5,6] и железа [3,7–9]. Так, недавние нейтронографические исследования [9] показали, что в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при охлаждении ниже температуры Нееля 135 K возникает наклонная $A\Phi$ -структура, в которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно внутри слоя и расположены под углом около 74.4° к плоскости слоев. Величина магнитного момента Fe составляет $2.98 \pm 0.05 \mu_B$. Установлено, что $A\Phi$ -упорядочение в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ сопровождается анизотропными спонтанными магнитострикционными деформациями кристаллической решетки [9,10]. Достаточно сложные магнитные структуры были обнаружены в соединениях M_xTX_2 , интеркалированных хромом: модулированная в $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ [5] и геликоидальная в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ [6].

Тип упорядочения магнитных моментов M -атомов в высокоинтеркалированных соединениях M_xTX_2 может зависеть от ряда факторов, в частности от типа

соединения-матрицы, от сорта и концентрации M -атомов, а также от характера распределения M -атомов и вакансий в слое между $X-T-X$ -блоками. В качестве основных взаимодействий, приводящих к магнитному упорядочению в подсистеме интеркалированных атомов в M_xTX_2 , рассматривают косвенное $s-d$ -обменное взаимодействие через электроны проводимости и сверхобменное взаимодействие [1,2,4,11]. Первое взаимодействие типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ), по-видимому, является доминирующим внутри слоя внедренных атомов $3d$ -металлов, поскольку проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, существенно (в 20 и более раз) ниже, чем параллельно слоям [1,2]. Предполагается [1,2], что между слоями M -атомов действует сверхобменное взаимодействие с участием ионов халькогена. Следует также отметить, что атомы переходного T -металла в трехслойном блоке $X-T-X$, по-видимому, также принимают участие в обменном взаимодействии. Как показано для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ [9], наилучшее согласие расчетной и экспериментальной нейтронограмм наблюдается в модели, которая предполагает существование магнитного момента не только на атомах железа, но и титана (до $0.5 \mu_B$). В то время как антиферромагнитное состояние соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ достаточно надежно установлено, имеющиеся данные о магнитном состоянии соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ носят противоречивый характер. Предполагается, что сначала при охлаждении ниже $T_N = 132\text{--}140 \text{ K}$ [12–15] происходит переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, а затем при дальнейшем охлаждении возникают либо ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице [13], либо дальний ферромагнитный порядок

ниже критической температуры T_C , величина которой по данным разных работ варьируется от 52 до 111 К [12,13].

Целью настоящей работы является исследование роли соединения-матрицы TX_2 в формировании магнитного порядка в подсистеме интеркалированных атомов на примере системы $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$, в которой производится замещение серы селеном.

2. Методика эксперимента

Образцы соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах в два этапа. Сначала были получены смешанные соединения-матрицы $TiS_{2-x}Se_x$, а на втором этапе осуществлялась их интеркаляция железом. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки ОСЧ и железо чистотой 99.98%. Аттестация образцов осуществлялась методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Breker D8 Advance в $CuK\alpha$ -излучении. Согласно данным рентгеновского анализа, после серии гомогенизационных отжигов все соединения были однофазными. Структура всех соединений является моноклинной и описывается одной и той же пространственной группой $I12/m1$ с параметрами $a = a_0\sqrt{3}$, $b = a_0$, $c = 2c_0$, где a_0 и c_0 — параметры исходной гексагональной ячейки матрицы TiX_2 . В такой структуре атомы железа образуют одномерные цепочки, расстояние между которыми $a_0\sqrt{3}$, а межатомное расстояние внутри каждой цепочки a_0 . В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца среднего состава $Fe_{0.5}TiS_2$. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости

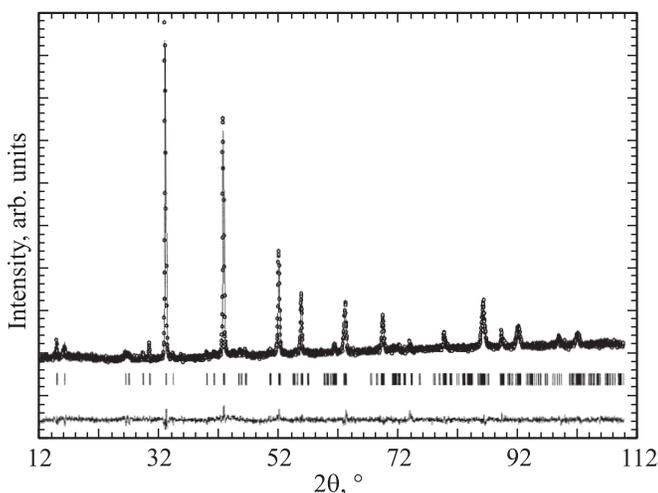


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная на образце $Fe_{0.5}TiS_2$. Точки — экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия — расчет. Внизу показана разностная кривая. Вертикальные штрихи указывают положения брэгговских рефлексов. $a = 6.0869(3) \text{ \AA}$, $b = 3.5032(2) \text{ \AA}$, $c = 11.7329(1) \text{ \AA}$, $\beta = 89.880(7)^\circ$, $R_F = 4.33\%$, $R_B = 7.74\%$, $\chi^2 = 1.54\%$.

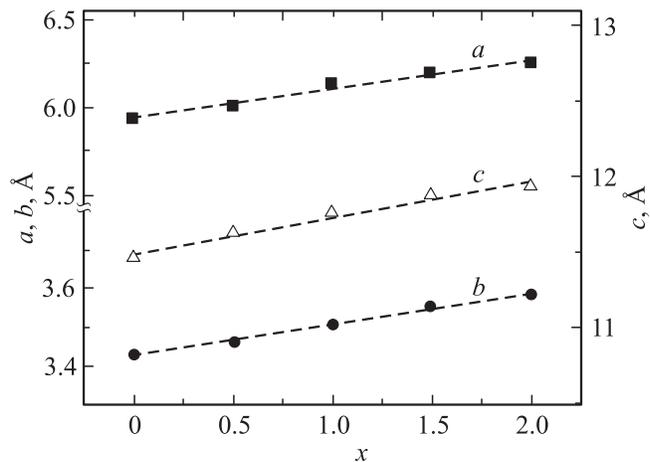


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$ при комнатной температуре.

сти параметров кристаллической решетки соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$, которые, как и ожидалось, оказались линейными, что характерно для однородных твердых растворов. Значения параметров решетки, полученные нами для крайних составов: $a = 5.927 \text{ \AA}$, $b = 3.428 \text{ \AA}$, $c = 11.458 \text{ \AA}$, $\beta = 90.1^\circ$ для $Fe_{0.5}TiS_2$ и $a = 6.2737(1) \text{ \AA}$, $b = 3.5947(8) \text{ \AA}$, $c = 11.9531(4) \text{ \AA}$, $\beta = 89.659(7)^\circ$ для $Fe_{0.5}TiSe_2$, оказались с хорошим согласием с литературными данными [10,12]. Монотонный рост параметров решетки и увеличение объема элементарной ячейки с ростом концентрации селена обусловлены большим радиусом иона Se^{2-} ($r = 1.840 \text{ \AA}$) по сравнению с S^{2-} ($r = 1.700 \text{ \AA}$) [15].

Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялась с помощью СКВИД-магнитометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К и диапазоне полей до 50 кОе.

3. Результаты и их обсуждение

Измерения магнитной восприимчивости соединений $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$ показали, что на кривых температурной зависимости $\chi(T)$ при температурах ниже 140 К проявляются аномалии, свидетельствующие о магнитных фазовых превращениях (рис. 3). Как видно из рис. 3, максимумы восприимчивости, подобные наблюдаемому для $Fe_{0.5}TiSe_2$ ($x = 2$) при 135 К, присутствуют также на зависимостях $\chi(T)$ для соединений $x = 1.5$ и 1.0. Учитывая, что максимум на зависимости $\chi(T)$ для $Fe_{0.5}TiSe_2$ связан с переходом из парамагнитного в АФ-состояние, можно предположить, что и в соединениях $Fe_{0.5}TiS_{0.5}Se_{1.5}$ и $Fe_{0.5}TiS_2$ максимумы восприимчивости соответствуют температурам Нееля T_N этих соединений, которые равны 127 и 123 К соответственно. Более сложная ситуация наблюдается для соединений с большой концентрацией серы $Fe_{0.5}TiS_{1.5}Se_{0.5}$ и $Fe_{0.5}TiS_2$. Наряду

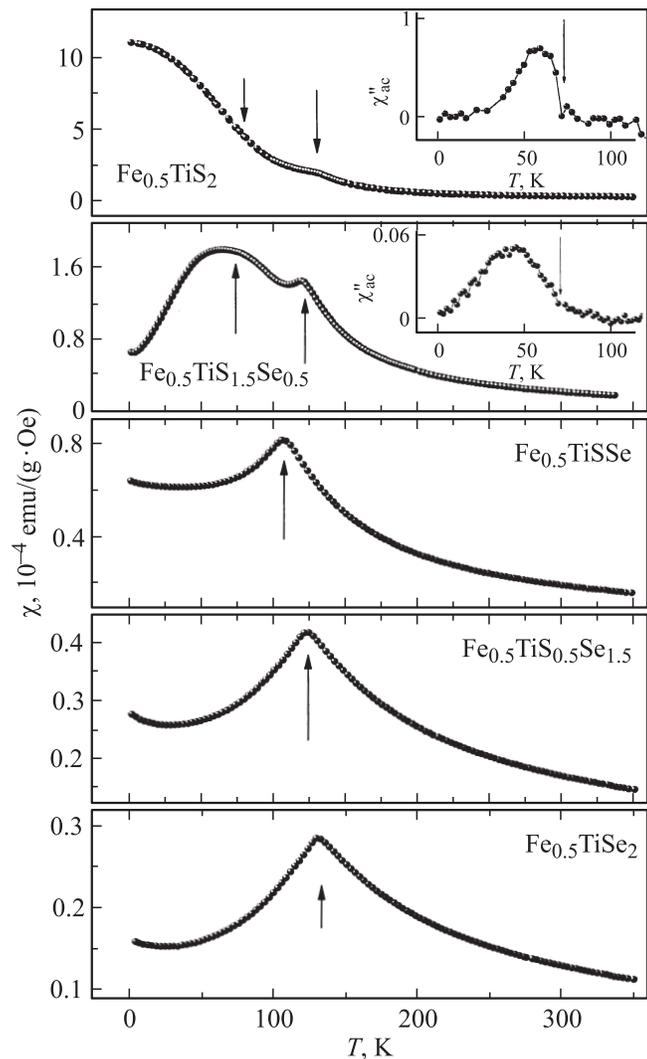


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$. На вставках показаны температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости. Стрелками указаны критические температуры.

с максимумом, связанным с температурой Нееля, при понижении температуры в этих соединениях наблюдается рост восприимчивости, который может указывать на возникновение ферромагнитного состояния. Для более точного определения значений температур Кюри были дополнительно проведены измерения восприимчивости в переменном поле. На температурных зависимостях мнимой части восприимчивости $\chi''_{ac}(T)$ соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ обнаружен резкий рост при охлаждении ниже температур 78 и 80 К соответственно (вставка к рис. 3), что может свидетельствовать о возникновении Ф-состояния. Магнитная фазовая диаграмма, построенная по данным измерений восприимчивости, представлена на рис. 4. Как видно, замещение серы селеном в матрице не существенно изменяет величины температуры Нееля, которые варьируются в пределах 107–135 К, однако приводит к качественным изме-

нениям в магнитном упорядочении соединений в основном состоянии: происходит переход от ферромагнитного упорядочения при $x \leq 0.5$ к антиферромагнитному при концентрациях селена $x > 0.5$. Как уже отмечалось выше, за магнитное упорядочение магнитных моментов интеркалированных атомов в соединениях типа $M_x\text{TX}_2$ ответственны внутрислоевые и межслоевые обменные взаимодействия различного типа. Для получения информации об обменных взаимодействиях в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ нами был проведен анализ парамагнитной восприимчивости, которую, как и в других соединениях $M_x\text{TX}_2$, удалось удовлетворительно описать с помощью выражения $\chi(T) = \chi_0 + C(T - \Theta_p)^{-1}$, где χ_0 — не зависящий от температуры член, обусловленный паулевским парамагнетизмом электронов проводимости и диамагнитным вкладом, C — постоянная Кюри, Θ_p — парамагнитная температура Кюри. На рис. 5, а представлена концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри, характеризующей, как известно (см., например, [16]), среднее от алгебраической суммы обменных взаимодействий в магнетике. Как видно, зависимость $\Theta_p(x)$ имеет немонотонный вид, максимальные положительные значения $\Theta_p \sim 80$ – 100 К наблюдаются для соединений с малыми концентрациями селена, в которых при низких температурах реализуется Ф-состояние. Антиферромагнитные соединения с содержанием селена $x = 1$ и 2 обладают положительными значениями $\Theta_p < 50$ К, только для $x = 1.5$ парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение ($\Theta_p = -15$ К). Отметим, что наши данные для антиферромагнетика $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ согласуются с результатами других авторов [17] для соединений Fe_xTiSe_2 ($x = 0.45$ и 0.5), для которых получены также положительные значения Θ_p около 20 и 5 К соответственно. В случае простого двухподрешеточного антиферромагнетика положитель-

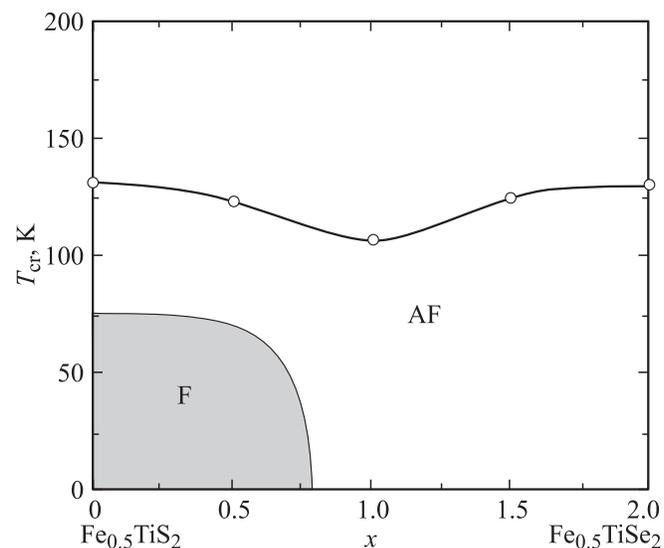


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$.

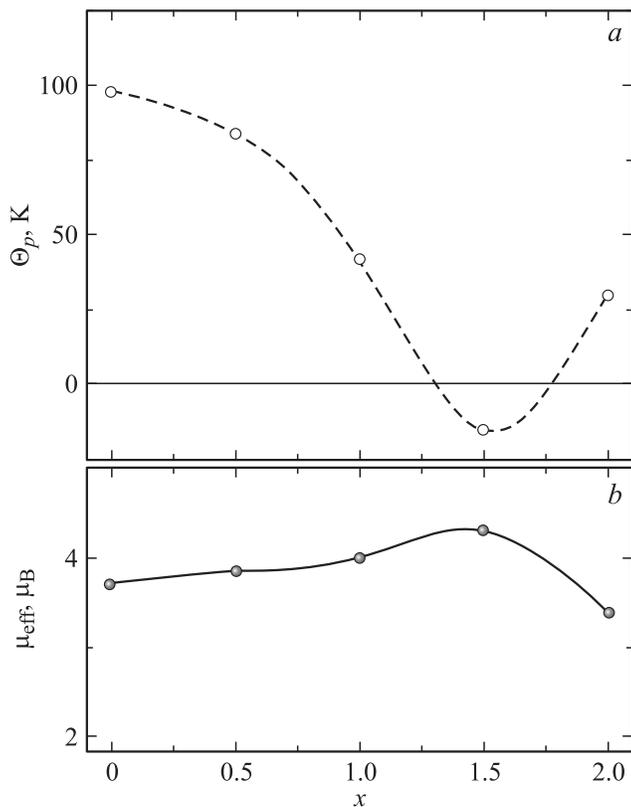


Рис. 5. Концентрационные зависимости парамагнитной температуры Кюри Θ_p (a) и эффективного магнитного момента, рассчитанного на ион Fe^{2+} (b), для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$.

ный знак парамагнитной температуры Кюри указывает на то, что ферромагнитный обмен внутри подрешеток превышает антиферромагнитное межподрешеточное взаимодействие. В соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ситуация, по-видимому, является более сложной, так как упорядочение магнитных моментов является результатом конкуренции различных по механизму обменных взаимодействий, причем в слое интеркалированных атомов железа косвенное обменное взаимодействие типа РККИ носит осциллирующий характер. Наличие такой конкуренции отражается, в частности, в смене знака Θ_p при замещении серы селеном. Поскольку при таком замещении не происходит изменения электронной концентрации, а соединения Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2 , согласно имеющимся в литературе данным [18], обладают проводимостью металлического типа, можно предположить, что основной причиной, вызывающей изменение характера магнитного упорядочения от ферромагнитного к антиферромагнитному в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ при увеличении концентрации селена, является изменение межатомных расстояний в слое интеркалированных атомов Fe. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что изменение расстояний между атомами Fe в цепочке при замене серы селеном могут быть значительными и достигать 4.9%. Из данных по магнитной восприимчивости в парамагнитной области были также рассчитаны

значения эффективного магнитного момента μ_{eff} интеркалированных атомов железа. Изменение величины μ_{eff} с концентрацией в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ показано на рис. 5, b. Как видно, эффективный магнитный момент в расчете на атом Fe варьируется в пределах 3.4–4.0 μ_B , что ниже значения 4.898 μ_B для иона Fe^{2+} при $g = 2$. Заниженное значение μ_{Fe} , по-видимому, является следствием участия 3d-электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с 3d-состояниями титана и 4p-состояниями селена. Наличие такой гибридизации подтверждается проведенными для Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2 спектроскопическими исследованиями [19,20].

Изменение характера магнитного упорядочения при замещении в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ существенным образом отражается на поведении намагниченности под действием магнитного поля. На рис. 6, a представлена полевая зависимость удельной намагниченности σ поликристаллического образца соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ ($x = 0$), измеренная при температуре 2 К, т.е. в ферромагнитном состоянии. Как видно, для этого соединения характерно наличие большого гистерезиса. Коэрцитивная сила составляет около 25 кОе, что согласуется с опубликованными ранее результатами [3]. С ростом температуры до 50 К значение H_c снижается практически до нуля. Следует отметить, что большой гистерезис при пере-

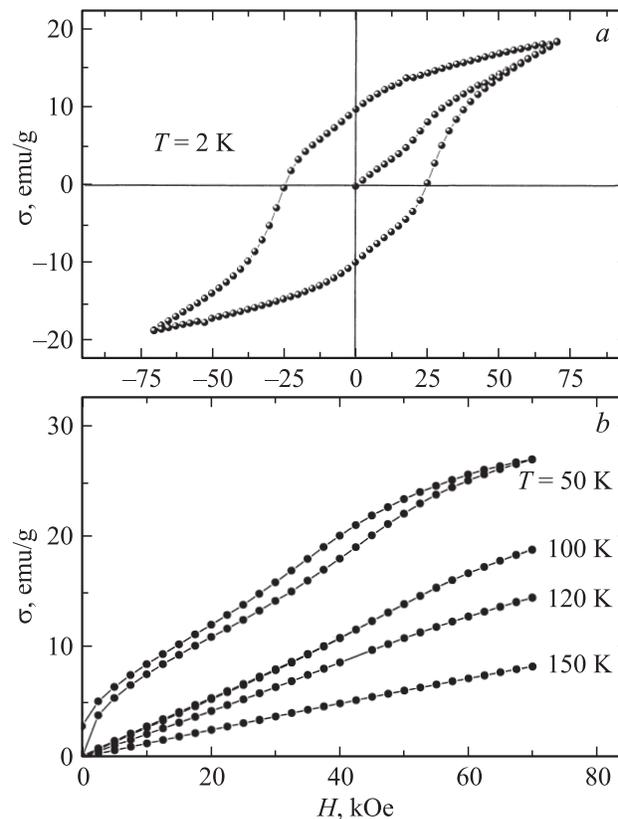


Рис. 6. Полевые зависимости удельной намагниченности для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$, измеренные при различных температурах.

магничивании наблюдался также в интеркалированном атомами железа дисульфиде тантала. Так, на образцах соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ в области низких температур были получены значения коэрцитивной силы ~ 40 кОе [7], что, по-видимому, связано с высокой магнитокристаллической анизотропией. Согласно оценке, приведенной в работе [21], величина поля анизотропии в этом соединении составляет около 600 кОе. С помощью измерений магнитной восприимчивости и кривых вращающих моментов большая магнитокристаллическая анизотропия выявлена и в монокристаллах $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ [22]. Магнитные моменты железа в этих соединениях ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости слоев [7,21,22]. Существование такой анизотропии обусловлено, по-видимому, спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля на ионы Fe^{2+} .

При увеличении температуры на образце $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ обнаружено необычное для ферромагнетика поведение намагниченности в полях $H > 20$ кОе. Как видно из рис. 6, *b*, на зависимости $\sigma(H)$, измеренной при $T = 50$ К, наблюдается перегиб в поле около 40 кОе, а также заметный гистерезис. Перегиб сохраняется и при $T > T_C$, что видно на кривой намагничивания, полученной в антиферромагнитной области при $T = 100$ К. Такое поведение может свидетельствовать о том, что это соединение при $T < T_C \approx 80$ К не является простым коллинеарным ферромагнетиком с магнитными моментами Fe, перпендикулярными плоскости слоя, как указывалось в ряде работ [3,22], а имеет более сложную, возможно неколлинеарную магнитную структуру. Для ответа на этот вопрос необходимы детальные нейтронографические исследования магнитной структуры этого соединения при различных температурах. Следует отметить, что при нейтронографических исследованиях кристаллической и магнитной структуры соединений Fe_xTiS_2 с разным содержанием Fe на нейтронограмме для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ было обнаружено существование магнитного рефлекса с малых углов [23]. Это позволило авторам работы [23] сделать предположение о том, что это соединение не является простым коллинеарным ферромагнетиком, а обладает более сложной магнитной структурой, несоизмеримой с кристаллической решеткой.

Изменение магнитного состояния соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ при замещении серы селеном наглядно проявляется в изменении вида полевых зависимостей удельной намагниченности при $T = 2$ К, представленных на рис. 7. Увеличение концентрации селена привело к значительному снижению величины гистерезиса и намагниченности. Небольшая спонтанная намагниченность наблюдается только в соединении с концентрацией селена $x = 0.5$, при большей концентрации зависимости $\sigma(H)$ приближаются к линейным, гистерезис исчезает, снижается магнитная восприимчивость, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении антиферромагнитного обменного взаимодействия. Как было показано при измерениях в сильных импульсных магнитных полях [9], для разрушения антиферромагнитной структуры в

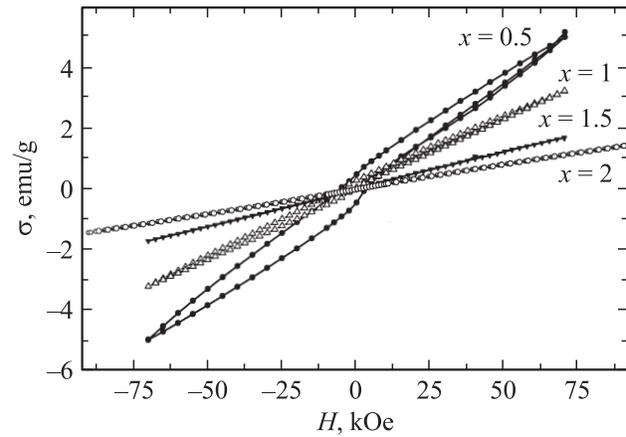


Рис. 7. Показаны зависимости удельной намагниченности для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ при $T = 2$ К.

соединении Fe_xTiS_2 ($x = 2$) нужно приложить магнитное поле выше 300 кОе.

4. Заключение

Замещение серы селеном в интеркалированных атомами железа соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ приводит к линейному росту объема элементарной ячейки без изменений типа кристаллической структуры. Во всем интервале концентрации эти соединения обладают моноклинной кристаллической структурой (пространственная группа $I12/m1$), в которой атомы Fe, расположенные в вандер-ваальсовых щелях между X–Ti–X-сандвичами, формируют цепочки в направлении оси *b*. Показано, что замещение серы селеном при концентрациях $x > 0.5$ приводит к изменению магнитного состояния при низких температурах от ферромагнитного к антиферромагнитному. Тот факт, что парамагнитная температура Кюри соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ принимает значения разного знака в зависимости от концентрации селена, свидетельствует о наличии конкурирующих обменных взаимодействий. Так как сера и селен в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ проявляют одинаковую валентность, при таком замещении концентрация электронов остается неизменной. Поэтому в качестве основной причины, вызывающей изменение магнитного порядка в системе $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ при увеличении x , по-видимому, можно рассматривать изменение межатомных расстояний из-за различия ионных радиусов серы и селена. В ферромагнитном состоянии перемагничивание образцов сопровождается значительным гистерезисом, что согласуется с данными, полученными ранее для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ [3], и обусловлено, по-видимому, большой магнитокристаллической анизотропией одноионной природы. Измерения полевых зависимостей намагниченности $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ при разных температурах выявили необычное для ферромагнетиков поведение намагниченности в высоких магнитных полях, которое может указывать на то, что при низких тем-

пературах устанавливается не простой дальний ферромагнитный порядок в подсистеме магнитных моментов интеркалированных атомов Fe, а более сложная магнитная структура. Для выяснения этого вопроса необходимо проведение детальных нейтронографических исследований в широком интервале температур.

Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [2] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 65; 95 (1980).
- [3] H. Negishi, A. Shoube, H. Tahakashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 179 (1987).
- [4] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. *Нанотехника* **15**, 15 (2008).
- [5] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, A. Podlesnyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5255 (2005).
- [6] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 1394 (1983).
- [7] E. Morosan, H.W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J.G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N.P. Ong, R.J. Caval. *Phys. Rev. B* **75**, 104 401 (2007).
- [8] G. Galvarin, J.R. Gavarrri, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. Phys. Appl. (Paris)* **22**, 1131 (1987).
- [9] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. *ФТТ* **53**, 2, 308 (2011).
- [10] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *J. Solid State Chem.* **69**, 280 (1987).
- [11] Y. Tazuke, S. Shibata, K. Nakamura, H. Yano. *Exchange J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 242 (1995).
- [12] T. Takahashi, O. Yamada. *J. Solid State Chem.* **7**, 25 (1973).
- [13] B.L. Morris, V. Johnson, R.H. Plovnick, A. Wold. *J. Appl. Phys.* **40**, 1299 (1969).
- [14] R. Vautier, A. Marais, G. Villers, M. Guittard. *J. Phys. (Paris)* **42**, 885 (1981).
- [15] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [16] A. Czachor. *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 355 (1995).
- [17] M. Shintomi, Y. Tazuke, H. Takahashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 27 (2000).
- [18] S. Muranaka, T. Takada. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **51**, 5, 287 (1973).
- [19] A. Yamasaki, S. Imada, A. Seliyama, S. Suga, T. Matsushita, T. Muro, Y. Saitoh, H. Negishi, M. Sasaki. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 961 (2002).
- [20] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085 111 (2006).
- [21] J.G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R.J. Cava, N.P. Ong. *Phys. Rev. B* **77**, 014 433 (2008).
- [22] S. Muranaka. *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 616 (1973).
- [23] Y. Kuroiwa, H. Honda, Y. Noda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341**, 15 (2000).