

09,05

Оптические свойства и электронная структура кобальтдефицитных монокристаллов $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5+\delta}$

© Л.В. Номерованная¹, А.А. Махнев¹, С.В. Наумов¹, С.В. Телегин^{1,2}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: almakhnev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 1 августа 2014 г.
В окончательной редакции 2 октября 2014 г.)

Методом эллипсомерии изучены оптические свойства кобальтдефицитных монокристаллов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ с различным содержанием кислорода в спектральном интервале 0.16–4.8 eV. Спектр оптической проводимости характеризуется низкоэнергетической структурой с центром при ~ 1.3 eV и интенсивной широкой полосой поглощения при 1.8–4.0 eV. В кобальтдефицитных образцах обнаружена частичная блокировка электронных переходов в узкой спектральной области 0.5–0.8 eV, связанная с ослаблением вклада от межузельных переходов $\text{Co}(3d)\text{--Co}(3d)$. В зонной щели упорядоченного $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($E_g < 0.26$ eV) для изученных кристаллов наблюдается высокий уровень поглощения, связанный со структурным беспорядком, дефектами и вакансиями. Значительное уменьшение интенсивности межзонного поглощения в тетрагональной фазе для соединения $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ по сравнению со случаем орторомбической фазы $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ объяснено присутствием только пирамидального окружения иона кобальта.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ № 14-02-00432, программы ОФН РАН 12-T-2-1005 и проекта Президиума УрО РАН 14-2-МП-247.

1. Введение

Исследование особенностей поведения физических свойств в семействе сильно коррелированных соединений слоистых кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R — редкоземельный металл, $0 \leq \delta \leq 1$) вызвано их богатой магнитной фазовой диаграммой. Соединения обнаруживают каскад магнитных фазовых переходов, переход металл–изолятор, особенности структурных свойств и явление колоссального магнитосопротивления (см. работы [1–4] и ссылки в них). Это обстоятельство связано со способностью ионов кобальта находиться в разных зарядовых и спиновых состояниях, а следовательно, с возможностью перераспределения электронов по орбиталям. Электронные состояния иона Co и окружающего его кислорода меняются с изменением δ из-за сильного перекрытия незаполненных $3d$ -орбиталей переходного металла и $2p$ -орбиталей кислорода. Для этого семейства наибольшее число работ по изучению физических свойств выполнено для упорядоченных фаз $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$, в которых все ионы Co трехвалентны и имеют минимальный структурный беспорядок.

В литературе имеется ряд работ, в том числе наших, по изучению особенностей оптических свойств и электронной структуры упорядоченных фаз $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при переходе металл–изолятор [5–7]. В [5] измерена отражательная способность кристалла $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ с последующим расчетом оптических функций с использованием соотношений Крамерса–Кронига. Методом спек-

троскопической эллипсомерии исследованы оптические свойства кристаллов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ [6,7]. В настоящее время отсутствуют работы по изучению оптических свойств, а следовательно, и электронной структуры соединений с дефицитом кобальта $R\text{BaCo}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$.

Соединение $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ имеет кристаллическую структуру, состоящую из квадратных слоев, расположенных вдоль c -оси в порядке $[\text{BaO}]\text{--}[\text{CoO}_2]\text{--}[\text{GdO}_{1-\delta}]\text{--}[\text{CoO}_2]$. В этой структуре ионы Gd и ионы Ba локализованы в индивидуальных слоях и беспорядочно не смешиваются. Беспорядок может быть связан только с ионами кислорода. При $\delta = 0.5$ формируются чередующиеся плоскости ac из ионов кобальта с октаэдрическим и пирамидальным окружением. В этом классе соединений содержание кислорода δ контролирует смешанное валентное состояние и координацию (пирамидальная или октаэдрическая) ионов кобальта. В отличие от $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, где ион Co имеет две разные позиции, в кислороддефицитном перовските $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ все ионы Co имеют одно и то же пирамидальное локальное окружение. В слое гадолиния отсутствуют ионы кислорода. Значение валентности Co меняется от Co^{2+} до Co^{4+} . При $\delta = 0$ имеет место только пирамидальное окружение ионов Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 1:1, при $\delta = 1$ окружение ионов Co^{3+} и Co^{4+} (1:1) только октаэдрическое. Для $\delta = 0.5$ можно ожидать присутствие только ионов Co^{3+} (чередующееся пирамидальное и октаэдрическое окружение ионов Co). Изменение содержания кислорода приводит к допированию CoO_2 -плоскостей

либо электронами, либо дырками и, следовательно, сильно влияет на электрические, магнитные и структурные свойства [1].

Цель настоящей работы — изучить оптические свойства монокристаллов $GdBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ с дефицитом кобальта и разным содержанием кислорода δ в орторомбической и тетрагональной фазах для выяснения особенностей перестройки электронной структуры по сравнению с упорядоченным соединением $GdBaCo_2O_{5.5}$.

2. Эксперимент

Объемный монокристалл $GdBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ выращен методом плавающей зоны, и его композиция соответствовала формуле $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ [8]. Элементный анализ монокристалла был определен с помощью атомного абсорбционного спектрометра Solaar M6 (AAS). Концентрация кислорода определялась прямым восстановлением образца в водород в термогравиметрической установке. Ошибка в определении состава менее 2%. Распределение элементов было изучено с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки контролировались с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3.0. Лауэграмма подтвердила, что наш образец является монокристаллом.

Исходный кристалл имел орторомбическую кристаллическую симметрию (пространственная группа P/mmm) с параметрами решетки $a = 3.901 \text{ \AA}$, $b = 7.836 \text{ \AA}$, $c = 7.507 \text{ \AA}$. На кристалле выполнены структурные и магнитные исследования [8,9]. Образец имел ферромагнитное состояние в области $T = 210\text{--}400 \text{ K}$ с $T_N \sim 400 \text{ K}$, что выше температуры Кюри ($T_C \sim 262 \text{ K}$). В парамагнитной области $T = 410\text{--}650 \text{ K}$ эффективный магнитный момент составлял $\mu_{\text{эф}} = 8.78 \mu_B$, что указывало на промежуточное спиновое состояние для 97% ионов Co^{3+} [9]. Заметим, что температуры магнитных переходов отличаются от температур для стехиометрического по кобальту состава $GdBaCo_2O_{5.5}$ [1]. Даже незначительное отступление от стехиометрии по кобальту по сравнению с упорядоченным $GdBaCo_2O_{5.5}$ приводит к изменению зарядового распределения и сдвигает температуры магнитных переходов. Возможной причиной может служить ослабление взаимодействия между Gd и Co [2]. Образец состава $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ был получен из исходного монокристалла отжигом в атмосфере аргона при 700°C . При нагревании в области температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$ элементарная ячейка меняется от орторомбической симметрии (пространственная группа $Pmmm$) до тетрагональной (пространственная группа $P4/mmm$). В результате отжига содержание кислорода уменьшилось по сравнению с орторомбической фазой от $\delta = 0.32$ до 0.07 . Параметры решетки тетрагональной фазы составили $a = b = 3.913 \text{ \AA}$, $c = 7.616 \text{ \AA}$.

Оптические свойства отражающей плоскости (001) монокристаллов размером $3 \times 3 \text{ mm}$ до и после отжига изучены эллипсометрическим методом Битти. Показатели преломления n и поглощения k измерены на автоматическом эллипсометре, собранном на базе универсального спектрального вычислительного комплекса КСВУ-12 [10], при угле падения света 67° и азимутах поляризатора 30 и 45° в области спектра $0.16\text{--}4.8 \text{ eV}$ с погрешностью $2\text{--}4\%$. По значениям n и k рассчитаны действительная $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ и мнимая $\varepsilon_2 = 2nk$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ и действительная часть комплексной оптической проводимости $\sigma_1(\omega) = nk\omega/2\pi$. Оптические измерения были выполнены на зеркальных поверхностях кристаллов, приготовленных механическим полированием на алмазном порошке с размером зерна $\sim 0.5 \mu\text{m}$, а затем очищены в ультразвуковой ванне со спиртом. Оценка глубины проникновения световой волны в исследуемой области спектра $\Delta = \lambda/4\pi k$ для изученных образцов составляет величину $\Delta = 0.6\text{--}2.70 \mu\text{m}$, что всегда больше, чем искаженный поверхностный слой ($1/2$ размера зерна алмазного порошка $\sim 0.25 \mu\text{m}$).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Действительная $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимая $\varepsilon_2(\omega)$ части диэлектрической функции ε двух кристаллов с дефицитом Co и разным содержанием кислорода $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ и $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ представлены на рис. 1. Как видно из дисперсии функции $\varepsilon_2(\omega)$, для обоих соединений сильно поглощение наблюдается во всей изученной спектральной области. Можно отметить, что спектры диэлектрических функций в области основной полосы фундаментального поглощения $1.5\text{--}4.0 \text{ eV}$ не проявляют резких особенностей. При этом энергетическое положение максимума (плато) основной широкой полосы поглощения в спектре $\varepsilon_2(E)$ соединения $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ сдвинуто в сторону высоких энергий по сравнению с $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$. Общей особенностью соединений с дефицитом Co и меньшим содержанием кислорода, чем в упорядоченном соединении $GdBaCo_2O_{5.5}$, является значительное увеличение поглощения в области спектра $E < 1.0 \text{ eV}$ (заметим, что в ранее изученном монокристалле $GdBaCo_2O_{5.5}$ точное содержание кислорода было $\delta = 0.47$, что близко к $\delta = 0.5$ [7]).

Спектры действительной части оптической проводимости $\sigma_1(E)$ изученных монокристаллов с дефицитом Co, приведенные на рис. 2, более выразительны. Отметим, что энергетическое положение и соотношение интенсивностей основных пиков межзонного поглощения кристалла $GdBaCo_2O_{5.47}$ с чистой зеркальной поверхностью (as grown) и кристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$, приготовленного механическим полированием, близки. Это позволяет нам считать, что основной вклад в оптический отклик вносит объем кристаллов. Хорошо про-

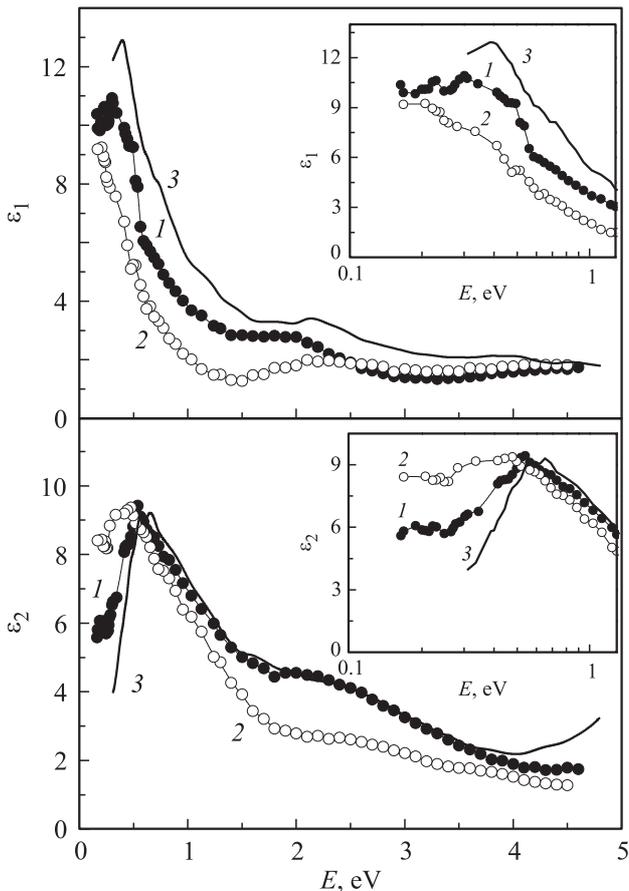


Рис. 1. Дисперсия действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ монокристаллов $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ (1) и $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ (2). Кривая 3 — соединение $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ [7]. На вставках — ИК-область спектра.

явились особенности межзонного поглощения для соединения $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$: низкоэнергетическая полоса при ~ 1.3 eV и интенсивная широкая полоса с максимумом при ~ 2.6 eV. Для кристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ низкоэнергетическая полоса оказалась сдвинутой к ~ 1.1 eV, а основная полоса межзонного поглощения имеет двугорбую форму с максимумами при ~ 2.8 и ~ 3.7 eV. Разное содержание кислорода сильно модифицирует оптический отклик. Спектральный профиль функции $\sigma_1(E)$ кардинально изменился для кристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$. Мы нашли существенные различия в дисперсии всех оптических функций для образцов с разным содержанием кислорода и разной кристаллической структурой. Существенное отличие спектра $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ от спектра соединения $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ заключается не только в значительном уменьшении интенсивности оптического отклика в целом, но и в изменении соотношения интенсивностей отдельных полос поглощения. Еще раз подчеркнем, что общей чертой изменения оптического отклика при низких энергиях кобальтдефицитных образцов по сравнению со стехиометрическим $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ является высокий уровень поглощения ниже фундамен-

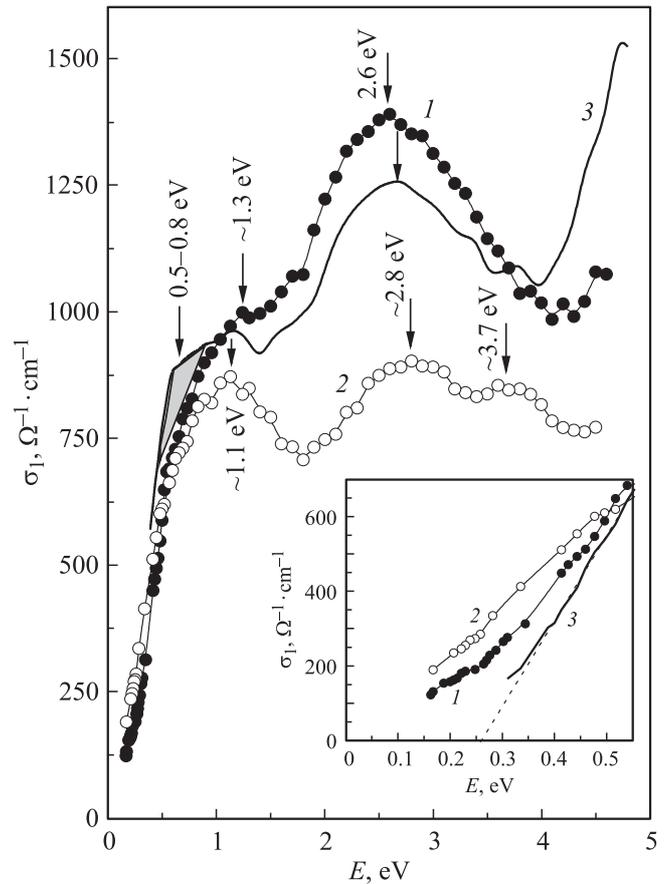


Рис. 2. Сравнение спектров оптической проводимости $\sigma_1(E)$ кобальтдефицитных соединений $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.32}$ (1) и $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ (2) с упорядоченным соединением $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ [7] (3). На вставке — ИК-область спектра.

тального края, а также его немонотонное поведение (вставки на рис. 1 и 2). Как было показано, экспериментальная оценка величины оптической щели для кристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ составила $E_g = 0.26$ eV [7]. Поглощение в щели дефицитных по кобальту кристаллов тем выше, чем больше отступление от стехиометрии по кислороду. Возрастание поглощения можно отнести не только к разного рода дефектам, но и к разной степени вакансий кислорода в слое GdO. Кроме того, известно, что для катионов R из середины лантаноидной серии даже в стехиометрических соединениях наблюдаются сильные октаэдрические искажения и различного рода дефекты [11]. Как видно, дефекты и вакансии приводят к появлению непрямых оптических переходов, размытию фундаментального края поглощения и увеличению поглощения в оптической щели.

Высокий уровень оптической проводимости в интервале энергий $E = 0.5-4.5$ eV в стехиометрическом $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, как следует из экспериментальных данных по оптическим и фотоэмиссионным свойствам, связан с межзонными переходами между гибридованными $\text{O}(2p)-\text{Co}(3d)$ -электронными состояниями выше и ниже

уровня Ферми [7,12,13]. Спектр валентной зоны показывает широкие $Co(3d)$ -зоны. Теоретические расчеты электронной структуры $RBaCo_2O_{5.5}$, выполненные методом $LSDA + U$ [7,14,15], позволили отнести соединения к изоляторам с переносом заряда в соответствии с классификацией, предложенной в [16]. Теоретическая оценка величины зонной щели $RBaCo_2O_{5.5}$, равная $E_g = 0.38$ eV (что выше экспериментальной), была получена в [14].

Как известно, исследование температурной зависимости оптического отклика вблизи температуры магнитного упорядочения является важным для идентификации типа оптических переходов, особенно переходов, формирующих порог поглощения. Экспериментальное наблюдение сильной температурной зависимости края низкоэнергетической полосы фундаментального поглощения $GdBaCo_2O_{5.5}$ при переходе через точку антиферромагнитного фазового перехода позволило нам предположить наличие существенного вклада от $Co(3d)$ – $Co(3d)$ -межузельных переходов (кроме переходов с переносом заряда) и сделать вывод о дуальной природе формирования порога поглощения низкоэнергетической полосы [7]. Отметим, что в структуре перовскита прямое перекрытие $Co(3d)$ -орбиталей мало и междузельные переходы $Co(3d)$ – $Co(3d)$ также будут осуществляться через $O(2p)$ -орбитали.

На рис. 2 представлены спектры $\sigma_1(E)$ кобальтдефицитных кристаллов в сравнении с изученным ранее упорядоченным соединением $GdBaCo_2O_{5.47}$ [7]. Спектры оптической проводимости кобальтдефицитного монокристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.32}$ и близкого по содержанию кислорода почти стехиометрического соединения $GdBaCo_2O_{5.47}$ не показывают значительного изменения оптического отклика в области фундаментального поглощения 1–5 eV. Можно лишь отметить уменьшение поглощения в узкой области спектра 0.5–0.8 eV для кобальтдефицитного образца (заштрихованная область спектра межзонных переходов на рис. 2). Блокировка оптических переходов в указанной спектральной области, возможно, связана с уменьшением вклада от междузельных переходов $Co(3d)$ – $Co(3d)$ из-за дефицита кобальта. В обоих соединениях ионы кобальта имеют преимущественно состояние Co^{3+} с октаэдрическим и пирамидальным окружением.

Напротив, дальнейшее уменьшение содержания кислорода в кристалле $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ привело не только к значительному уменьшению интенсивности оптического отклика в области фундаментального поглощения в интервале 1–5 eV в целом, но и к существенному изменению соотношения интенсивностей отдельных подполос поглощения. По содержанию кислорода исследуемый нами кристалл $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ близок к дефицитным по кислороду перовскитам $RBaCo_2O_{5.0}$. В этом случае структурной единицей, окружающей атомы кобальта, являются только пирамиды (100% пирамидальная конфигурация), и средняя валентность ионов кобальта равна +2.5 (соотношение ионов Co^{2+}/Co^{3+} равно единице). Известно, что кислороддефицитные соединения

$RBaCo_2O_{5.0}$ обнаруживают два фазовых перехода: при $T_N \sim 330$ – 340 K и $T_{CO} \sim 220$ – 230 K, соответствующие появлению магнетизма и началу зарядового упорядочения Co^{2+}/Co^{3+} соответственно [17,18]. Здесь мы не касаемся обсуждения типа спинового состояния в изученных нами кристаллах. Для $RBaCo_2O_{5.0}$ как экспериментальное изучение магнитных свойств [17,18], так и теоретические расчеты магнитного основного состояния даже при одном $LSDA + U$ -методе расчета [19–21] показывают неоднозначные результаты. Можно предположить, что наблюдаемое для кристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ кардинальное изменение оптического отклика, заключающееся в изменении интенсивности фундаментального межзонного поглощения и изменении соотношения интенсивностей основных структур спектра $\sigma_1(E)$ (изменение спектрального профиля), связано с выбыванием электронных переходов из-за присутствия только одного пирамидального вида координации ионов Co^{3+} в слоевом перовските $RBaCo_2O_{5.0}$. Отсутствие одного из вершинных ионов кислорода в пирамиде (по сравнению с октаэдром) и резкое уменьшение гибридизации между $O(2p)$ -орбиталями и одной из e_g -орбиталей ($3z^2 - r^2$) пирамидального Co могут быть причиной кардинального изменения оптического спектра. Примем во внимание движение кристалла $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ к составу $GdBaCo_2O_{5.0}$. Экспериментально показано, что система $RBaCo_2O_{5.0}$ склонна к зарядовому упорядочению, результатом которого является формирование одномерных цепочек (stripe-типа) для ионов Co^{2+} и Co^{3+} [17]. В таком случае эффект зарядового упорядочения может привести к наблюдаемому для нашего соединения $GdBaCo_{1.86}O_{5.07}$ разрешению основной полосы поглощения на три пика и обострению структур оптического межзонного спектра.

4. Заключение

Методом спектроскопической эллипсометрии исследована дисперсия оптических функций монокристаллов двойных перовскитов с дефицитом кобальта $GdBaCo_{1.86}O_{5+\delta}$ и разным содержанием кислорода. Общими особенностями оптического отклика двух соединений с дефицитом кобальта (и разным содержанием кислорода) являются выбывание оптических электронных переходов в узкой спектральной области 0.5–0.8 eV и появление значительного поглощения ниже фундаментального края. Разное содержание кислорода сильно модифицирует оптический отклик. Уменьшение содержания кислорода приводит не только к значительному понижению интенсивности спектра оптической проводимости, но и к изменению соотношения интенсивностей основных полос поглощения. Влияние допинга кислорода на оптические свойства проанализировано на качественном уровне, при этом принимался во внимание расчет электронной структуры $GdBaCo_2O_{5.5}$, выполненный в работе [7]. Мы связываем наблюдаемое значи-

тельное уменьшение интенсивности спектра оптической проводимости кристалла $\text{GdBaCo}_{1.86}\text{O}_{5.07}$ с выбыванием электронных переходов в результате присутствия только пирамидального окружения ионов кобальта.

Авторы выражают искреннюю признательность С.В. Стрельцову за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [2] Z.X. Zhou, S. McCall, C.S. Alexander, J.E. Crow, P. Schlottmann, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov, R.P. Guertin. *Phys. Rev. B* **70**, 024425 (2004).
- [3] C. Frontera, J.L. Garcia-Munoz, A.E. Carrillo, M.A.G. Aranda, I. Margiolaki, A. Caneiro. *Phys. Rev. B* **74**, 054406 (2006).
- [4] W.R. Flavell, A.G. Thomas, D. Tsoutsou, A.K. Mallick, M. North, E.A. Seddon, C. Cacho, A.E.R. Malins, S. Patel, R.L. Stockbauer, R.L. Kurtz, P.T. Sprunger, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, G.L. Bychkov. *Phys. Rev. B* **70**, 224427 (2004).
- [5] T. Saito, T. Arima, Y. Okimoto, Y. Tokura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3525 (2000).
- [6] А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, А.О. Ташлыкков, С.Н. Барило, С.В. Ширяев. *ФТТ* **49**, 849 (2007).
- [7] А.А. Махнев, Л.В. Номерованная, С.В. Стрельцов, В.А. Анисимов, С.Н. Барило, С.В. Ширяев. *ФТТ* **51**, 493 (2009).
- [8] С.В. Наумов, С.В. Телегин, Д.С. Цветков, Е.И. Патраков, О.Г. Резницких, В.С. Гавико. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 1513 (2013).
- [9] T.I. Arbuzova, S.V. Telegin, S.V. Naumov, E.I. Patrakov, O.G. Reznitskih. *Solid State Phenom.* **215**, 83 (2014).
- [10] L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev, M.M. Kirillova. *Thin Solid Films* **233–234**, 531 (1993).
- [11] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [12] Z. Hu, H. Wu, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, T. Lorenz, J. Baier, A. Reichl, I. Bonn, C. Felser, A. Tanaka, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207402 (2004).
- [13] K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa, M. Soda, M. Sato. *Phys. Rev. B* **73**, 075102 (2006).
- [14] H. Wu. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 503 (2003).
- [15] Q. Zhang, W. Zhang. *Phys. Rev. B* **67**, 094436 (2003).
- [16] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [17] T. Vogt, P.M. Woodward, P. Karen, B.A. Hunter, P. Henning, A.R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2969 (2000).
- [18] E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, G. Baldinozzi. *Phys. Rev. B* **61**, R11871 (2000).
- [19] H. Wu. *Phys. Rev. B* **62**, R11953 (2000).
- [20] S.K. Kwon, J.H. Park, B.I. Min. *Phys. Rev. B* **62**, R14637 (2000).
- [21] J. Wang, W. Zhang, D.Y. Xing. *Phys. Rev. B* **64**, 064418 (2001).