

# Кристаллическая структура и электронные состояния ионов Co и Gd в монокристалле $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$

М. С. Платунов<sup>+1)</sup>, В. А. Дудников<sup>+</sup>, Ю. С. Орлов<sup>+</sup>, Н. В. Казак<sup>+</sup>, Л. А. Соловьев<sup>\*</sup>, Я. В. Зубавичус<sup>×</sup>, А. А. Велигжанин<sup>×</sup>, П. В. Дороватовский<sup>×</sup>, С. Н. Верещагин<sup>\*</sup>, К. А. Шайхутдинов<sup>+</sup>, С. Г. Овчинников<sup>+°</sup>

<sup>+</sup>Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>\*</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>×</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>°</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2015 г.

После переработки 18 декабря 2015 г.

Проведены измерения рентгеновской дифракции и спектров рентгеновского поглощения (XANES) на  $K$ -крае Co и  $L_3$ -крае Gd в кобальтитах  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Изучено влияние Sr-замещения на кристаллическую структуру, электронное и магнитное состояния ионов  $Co^{3+}$  в монокристалле  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Измерения XANES спектров на  $K$ -крае Co не показали заметного смещения края поглощения с ростом концентрации Sr. Последнее свидетельствует о том, что эффективная валентность кобальта не меняется. Увеличение интенсивности поглощения на  $L_3$ -крае Gd связано с увеличением степени гибридизации  $5d(Gd)-2p(O)$ -состояний. Влияние дырочного допирования на магнитные свойства заключается в появлении ферромагнитной компоненты и значительном возрастании магнитного момента.

DOI: 10.7868/S0370274X16030115

**1. Введение.** Редкоземельные кобальтиты  $RCoO_3$  (где  $R$  – редкоземельный ион), допированные двухвалентными щелочноземельными ионами, представляют класс материалов с уникальными физическими свойствами [1]. Так же как и высокотемпературно сверхпроводящие (ВТСП) купраты и манганиты  $RMnO_3$ , в недопированном состоянии это мотовские диэлектрики. Как и в манганитах, дырочное допирование приводит к проводимости и установлению магнитного порядка. У кобальтитов имеется своя специфика, обусловленная конкуренцией различных спиновых состояний иона  $Co^{3+}$ . Для незамещенных кобальтов  $RCoO_3$ , из которых наиболее исследован  $LaCoO_3$ , установлено, что основное состояние формируется немагнитным низкоспиновым состоянием LS ( $S = 0$ ), а с ростом температуры заселяются высокоспиновые состояния HS ( $S = 2$ ) [2, 3]. Наше подробное исследование  $GdCoO_3$  также показало, что при низких температурах  $Co^{3+}$  находится в LS-состоянии, а HS-состояния формируют температурно-зависимый эффективный момент [4].

В настоящей работе мы исследуем замещенные кобальтиты на примере монокристалла  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Простейшая гипотеза о появлении ионов  $Co^{4+}$  при дырочном допировании с ненулевым магнитным моментом, казалось бы, соответствует обнаруженному магнитному состоянию при низких температурах. Однако анализ спектров рентгеновского поглощения XANES на краях ионов Co и Gd не подтверждает эту гипотезу и говорит о более сложной природе дырочных состояний на потолке валентной зоны, сформированной гибридизацией  $p$ -состояний кислорода,  $3d$ -состояний кобальта и  $5d$ -состояний редкой земли.

**2. Образцы и методики эксперимента.** Монокристалл  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  был получен методом оптической зонной плавки. Для синтеза исходной шихты использовались стехиометрические количества оксидов  $Co_3O_4$  (99.7%),  $Gd_2O_3$  (99.99%) и  $SrCO_3$  (99.99%), которые тщательно смешивались в этаноле в яшмовой ступке. После высушивания полученная смесь отжигалась при температуре 1200 °C в платиновом тигле в течение 24 ч на воздухе с многократным повторением циклов перетиравание–прокалка. Далее из синтезированного порошка путем гидростатического сжатия прессова-

<sup>1)</sup>e-mail: platonov@iph.krasn.ru

лись цилиндрические стержни диаметром 6 мм и длиной 80 мм. Стержни спекались на воздухе при температуре 1650 °С в течение 10 ч, после чего помещались в печь оптической зонной плавки FZ-T-4000-N и нагревались до плавления. Скорость роста составляла 2 мм/ч, относительное вращение стержней – 30 об./мин. В качестве газовой среды использовался аргон при нормальном давлении. Диаметр полученного переплавленного стержня ~ 5 мм, длина ~ 70 мм. Для исследования использовалась центральная часть стержня. Технология получения поликристаллического  $GdCoO_3$  подробно описана в работе [4]. Там же содержатся данные рентгеновской дифракции.

Исследование кристаллической структуры было выполнено с помощью порошкового дифрактометра PANalytical X'Pert Pro при комнатной температуре ( $CuK\alpha$  излучение). Угловой интервал  $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$  с шагом  $0.013^\circ$ . Параметры решетки были определены по положениям дифракционных максимумов с помощью программы ИТО [5]. Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда [6] и минимизации производной разности [7].

Измерение монокристаллической дифракции  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  выполнялось на станции “Белок” (K4.4e), НИЦ “Курчатовский Институт”. Сканирование проводилось по полному интервалу в  $360^\circ$  вокруг вертикальной оси на матричном CCD-детекторе Rayonix SX165 с шагом  $2^\circ$  и  $\lambda = 0.9886 \text{ \AA}$ . Результат  $\varphi$ -сканирования образца, показывающий дифракционную картину, характерную для монокристалла, представлен на рис. 1. Надежного уточнения структуры по монокристалльным данным провести не удалось вследствие выхода части интенсивностей дифракционных пиков за пределы динамического диапазона детектора.

Содержание кислорода и индекс нестехиометрии  $\delta$  определялись по величине потери массы ( $\Delta m, \%$ ), измеренной при термогравиметрическом восстановлении, в предположении, что кобальт восстанавливается до металлического состояния [8]. Процесс восстановления осуществлялся на анализаторе NETZSCH STA 449C, оснащенный масс-спектрометром AeolosQMS 403C. Эксперимент проводился в потоке аргона с 5%  $H_2$  при нагревании образца до 900 °С со скоростью  $10^\circ$  в минуту. Для кристаллического  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  было получено  $\delta = 0.15 \pm 0.01$ . Далее мы будем использовать формулу  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ .

Измерения спектров рентгеновского поглощения в ближней (XANES) и протяженной (EXAFS) об-

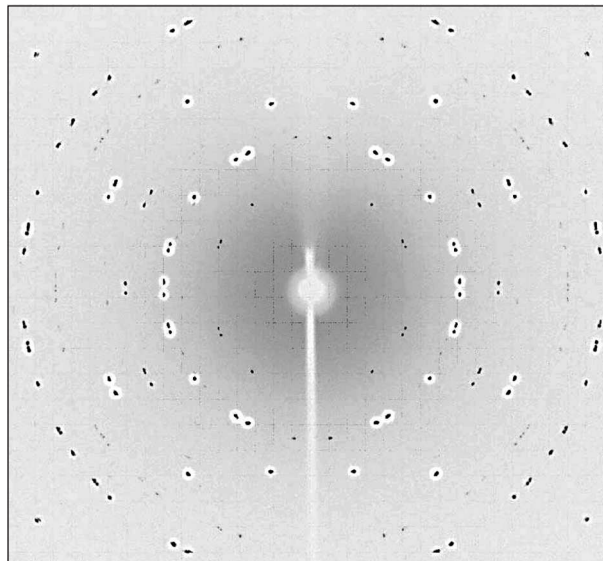


Рис. 1. Результат  $\varphi$ -сканирования образца  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ , демонстрирующий характерную дифракционную картину от монокристалла. Сканирование охватывает полный интервал в  $360^\circ$  вокруг вертикальной оси

ластях были выполнены на  $K$ -крае Co и  $L_3$ -крае Gd в  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$  на станции СТМ (K1.3b), НИЦ “Курчатовский институт”. Спектры поглощения записывались в геометрии на пропускание при комнатной температуре. В качестве монохроматора был использован монокристалл кремния с прорезью Si(111), обеспечивающий энергетическое разрешение  $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$ . Шаг сканирования в области XANES составлял  $\sim 0.4$  эВ. Время накопления сигнала 4 с на точку. Образцы предварительно измельчались в порошок, который затем наносился на тонкую каптоновую пленку с клейким слоем, для достижения равномерного поглощения.

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности проводились с использованием вибрационного магнитометра [9] в магнитных полях до 60 кЭ. Относительная погрешность измерений не превышает ширины линий, показанных на графиках.

**3. Экспериментальные результаты и обсуждение.** **3.1. Рентгеновская дифракция.** На рис. 2 приведена дифрактограмма  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ . Путем анализа положений рефлексов и систематических погасаний установлена ромбическая сингония (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ). Параметры решетки в сравнении с данными для  $GdCoO_3$  приведены в табл. 1. В  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_3$  атомы Gd и Sr равновероятно занимают позицию А. Имеются две

Таблица 1. Параметры решетки кобальтитов

	Простр. группа	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
GdCoO <sub>3</sub>	<i>Pbnm</i>	5.22591(4)	5.39095(5)	7.45565(6)	210.045(3)
Gd <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> CoO <sub>2.85</sub>	<i>Imam</i>	5.3601(6)	5.3785(7)	7.5751(11)	218.38(5)

Таблица 2. Средние межатомные расстояния и углы связей в кобальтитах

	$\langle \text{Gd/Sr-O} \rangle$ , Å	$\langle \text{Co-O} \rangle$ , Å	$\langle \text{Co-O-Co} \rangle$ , град.
GdCoO <sub>3</sub>	2.686(2)	1.932(2)	151.4(2)
Gd <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> CoO <sub>2.85</sub>	2.688(18)	1.911(4)	167(2)

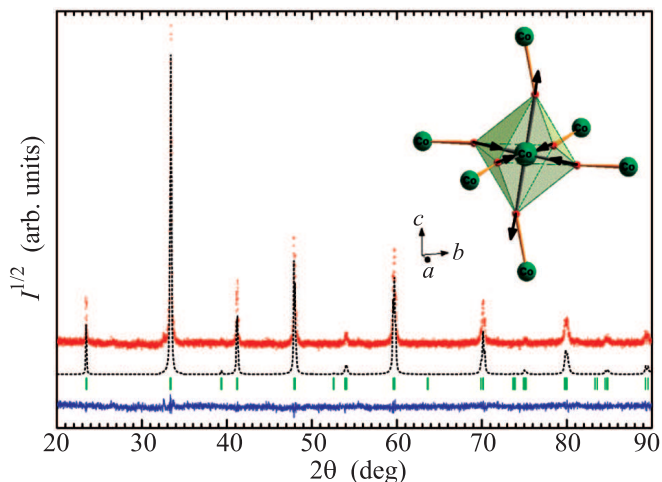


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальная (красная), расчетная (черный пунктир) и разностная (синяя) рентгенограммы Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub>, полученные в результате полнопрофильного уточнения кристаллической структуры. Расчетные положения рефлексов показаны штрихами. На вставке – локальные искажения координационного октаэдра CoO<sub>6</sub> в Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub>. Сжатие и растяжение показано стрелками

неэквивалентные позиции кислорода. Анионные вакансии распределены случайно. Замещение ионов Gd<sup>3+</sup> (ионный радиус  $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.215$  Å) ионами Sr<sup>2+</sup> с большим ионным радиусом ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44$  Å) [10] приводит к увеличению параметров решетки  $a$  и  $c$ . Объем элементарной ячейки увеличивается на ~4%. Средние межатомные расстояния и углы связей Co–O–Co приведены в табл. 2. Видно, что с ростом содержания Sr расстояния  $\langle \text{Gd/Sr-O} \rangle$  меняются слабо. При этом ближайшее окружение атомов Gd становится более регулярным. Основное влияние замещения заключается в увеличении локальных искажений координационного октаэдра CoO<sub>6</sub> и углов связи Co–O–Co. В GdCoO<sub>3</sub> межионные расстояния распределены так, что кислородный октаэдр вокруг иона Co<sup>3+</sup> сжат (четыре длинных расстояния, 1.936

и 1.942 Å, лежат в плоскости  $ab$ , а два коротких расстояния, 1.919 Å параллельны  $c$ -оси). Добавление Sr вызывает значительное удлинение связи Co–O вдоль  $c$ -оси (два длинных расстояния ~1.925 Å), которое сопровождается сильным сжатием  $ab$ -плоскости (четыре коротких расстояния ~1.904 Å). В результате среднее межатомное расстояние  $\langle \text{Co-O} \rangle$  значительно понижается: 1.932 Å для GdCoO<sub>3</sub> и 1.911 Å для Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub> (вставка к рис. 2). Изменения во второй координационной сфере атомов кобальта связаны с увеличением угла связи Co–O–Co, особенно в  $ab$ -плоскости (150.9° для GdCoO<sub>3</sub> и 170.9° для Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub>). Таким образом, введение Sr приводит к увеличению низкосимметричных тетрагональных искажений типа Яна–Теллера ( $Q_3$ ).

3.2. XANES-спектроскопия. Уточнение химической формулы, а именно соотношения количества атомов Gd и Co, проводилось по скачку края поглощения с помощью выражения

$$\frac{N_{\text{Gd}}}{N_{\text{Co}}} = \frac{\Delta(\mu t)_{\text{Gd}}}{\Delta(\mu t)_{\text{Co}}} \frac{1/\Delta(\mu/\rho)_{\text{Gd}}}{1/\Delta(\mu/\rho)_{\text{Co}}} \frac{1/M_{\text{Gd}}}{1/M_{\text{Co}}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{Gd}}$ ,  $N_{\text{Co}}$  – число атомов Gd и Co в образце,  $\Delta(\mu t)$  – величина скачка поглощения,  $M$  – молярная масса,  $\Delta(\mu/\rho)$  – скачок массового коэффициента поглощения. Погрешность составляла не более 5%. Определенное таким образом отношение  $\frac{N_{\text{Gd}}}{N_{\text{Co}}} = \frac{0.38}{1}$  дает следующую химическую формулу монокристалла: Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub>.

На рис. 3 приведены нормализованные XANES-спектры GdCoO<sub>3</sub> и Gd<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>CoO<sub>2.85</sub>, измеренные при комнатной температуре на  $K$ -крае Co и  $L_3$ -крае Gd. В качестве стандартов для определения зарядовых состояний были использованы металлический Co, оксиды CoO (Co<sup>2+</sup>) и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co<sup>3+</sup>). Положения краев поглощения стандартов приведены на верхней шкале рис. 3. Максимум поглощения (~7727 эВ) соответствует дипольно-разрешенному  $1s-4p$ -переходу [11]. При замещении на Sr видимого смещения края

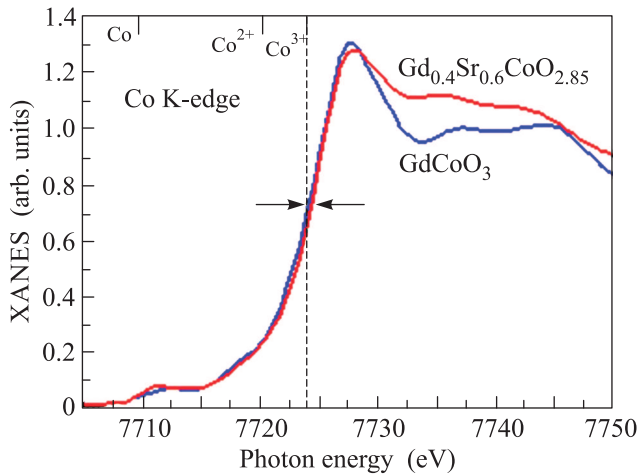


Рис. 3. (Цветной онлайн) XANES-спектры на  $K$ -крае Co для составов  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.6$ ). Штриховой линией показана энергия края поглощения образцов

поглощения Co не наблюдается. Энергетическое положение края ( $E_0 = 7724$  эВ), определенное по максимуму первой производной, для обоих образцов близко к соответствующей величине в  $Co_2O_3$  ( $Co^{3+}$ ). Найденная величина  $E_0$  находится в согласии с литературными данными для незамещенных кобальтитов  $LaCoO_3$  и  $EuCoO_3$  [11–13].

Влияние замещения Sr на локальную электронную структуру Gd было изучено путем измерения XANES-спектров на  $L_3$ -крае Gd. На рис. 4 приведены

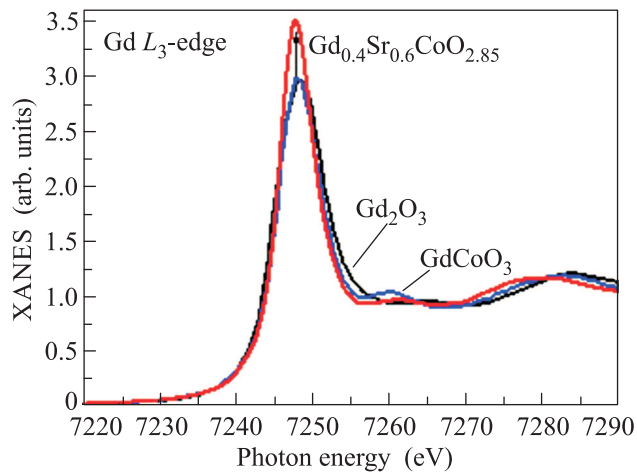


Рис. 4. (Цветной онлайн) XANES-спектры на  $L_3$ -крае Gd для составов  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.6$ ) в сравнении со стандартом  $Gd_2O_3$

XANES-спектры  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ , а также  $Gd_2O_3$  в качестве стандарта  $Gd^{3+}$ . Максимум при  $\sim 7248$  эВ связан с дипольным переходом  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$

иона  $Gd^{3+}$  ( $4f^7$ ). С ростом содержания Sr интенсивность белой линии растет. Согласно данным рентгеноструктурного анализа межионные расстояния  $\langle Gd/Sr-O \rangle$  практически не изменяются с замещением ( $2.686$  Å в  $GdCoO_3$  и  $2.688$  Å в  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ ). В то же время ближайшее окружение атома Gd становится более регулярным и может вызвать изменение степени гибридизации  $5d(Gd)$ - и  $2p(O)$ -состояний [14].

Таким образом, XANES-измерения показали, что с ростом содержания  $Sr^{2+}$ : 1) не происходит смещения  $K$ -края поглощения Co, что может свидетельствовать о неизменности эффективной валентности Co ( $Co^{3+}$ ); 2) интенсивность дипольного  $2p \rightarrow 5d$ -перехода иона Gd растет.

**3.3. Намагниченность.** Изотермы намагниченности  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$ , измеренные при гелиевых температурах, приведены на рис. 5. Кривая намагничивая  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$  является результа-

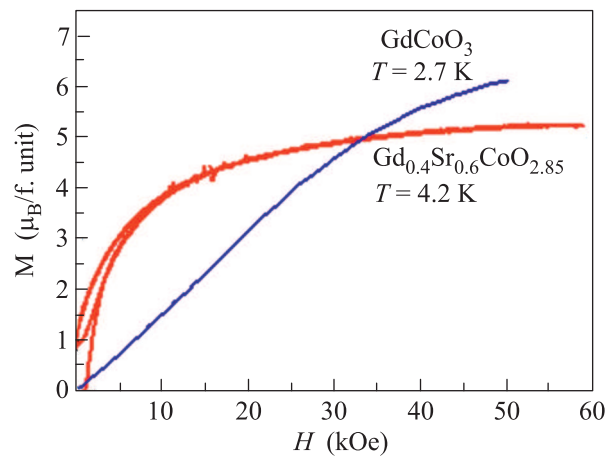


Рис. 5. (Цветной онлайн) Полевые зависимости намагниченности  $GdCoO_3$  и  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$

том суперпозиции двух вкладов: парамагнитного от ионов  $Gd^{3+}$  и ферромагнитного, связанного с магнитной подсистемой Co–O. Парамагнитный вклад от ионов  $Gd^{3+}$  приводит к тому, что в полях до 60 кЭ магнитного насыщения не происходит. Ферромагнитный вклад проявляется в виде петли гистерезиса с величиной коэрцитивной силы  $H_c = 1.1$  кЭ. Величина остаточной намагниченности в  $GdCoO_3$  ( $\sim 6 \mu_B/\text{форм.ед.}$ ) близка к  $7 \mu_B/\text{форм.ед.}$ , ожидаемой для основного состояния  $^8S_{7/2}$  иона  $Gd^{3+}$ . В замещенном образце  $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85}$  парамагнитный вклад ионов  $Gd^{3+}$  должен давать остаточную намагниченность, значительно меньшую, чем наблюдается экспериментально. Мы оценили величину магнитного момента, связанного с Co–O-подсистемой,

как  $\sim 1.95 \mu_B/\text{форм.ед.}$  Температура магнитного перехода в замещенном образце  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$  равна 135 К.

**4. Обсуждение.** Замещение части редкоземельных ионов  $R^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  должно вызывать появление дырок, которые могут как носить локализованный характер, так и стать носителями заряда. В случае, когда реализуется первый сценарий дырочного допирования, свойства системы  $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  рассматриваются в рамках смешивания ионных состояний  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$ . С ростом концентрации  $x$  доля  $\text{Co}^{4+}$  монотонно растет [15, 16]. Для определения валентного состояния ионов кобальта методом XANES-спектроскопии ( $K$ -край Co) используются как сдвиг края поглощения, так и смещение основного максимума поглощения. В случае линейной зависимости между величиной химического сдвига и валентным состоянием Co повышение валентности должно вызвать видимое смещение края поглощения в область высоких энергий. Так, сдвиг на  $K$ -крае Co при изменении  $\text{Co}^{2+}$  на  $\text{Co}^{3+}$  составляет около 3 эВ (верхняя панель рис. 3). XANES-исследования манганитов показывают сдвиг  $K$ -края поглощения Mn  $\Delta E_0 = 3$  эВ, связанный с изменением валентности с  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{CaMnO}_3$  [17]. Вместе с тем подобные исследования в кобальтатах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  докладывают о слабой концентрационной зависимости (или ее отсутствии)  $K$ -края поглощения Co [18, 19].

В исследуемом  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$  добавление 60 % Sr в этом сценарии должно было бы привести к увеличению эффективной валентности кобальта до  $\text{Co}^{3.3+}$  (вместо  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{GdCoO}_3$ ). Тем не менее экспериментально обнаруженное смещение края поглощения в  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$  не превышает 0.3 эВ. Отсюда мы заключаем, что в замещенном  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$  валентное состояние кобальта близко к  $\text{Co}^{3+}$ . В системе  $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$ , вероятно, реализуется такой сценарий дырочного допирования, при котором дырки частично локализуются на  $2p$ -состояниях кислорода, а также становятся носителями заряда (зонный характер). В указанном случае  $\text{Co}(3d)$ -состояния и, следовательно, эффективная валентность кобальта должны меняться слабо. Структурные искажения, связанные с замещением ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  (изменения межионных расстояний  $\langle \text{Gd}-\text{Sr}-\text{O} \rangle$ ,  $\langle \text{Co}-\text{O} \rangle$  и углов связи  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ ), вызывают изменение степени гибридизации  $3d(\text{Co})-2p(\text{O})$ - и  $5d(\text{Gd})-2p(\text{O})$ -состояний и приводят к увеличению интенсивностей дипольных переходов.

Дырки, локализованные в  $\text{O}(2p)$ -состояниях, могут обладать магнитным моментом. Взаимодействие неспаренных спинов кислорода с кобальтовой под-

системой способно давать дополнительный вклад в магнетизм. Возникновение дырок на кислороде в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3\pm\delta}$  экспериментально подтверждено измерением XANES- и XMCD-спектров на  $K$ -крае O. Показано, что с ростом  $x$  происходят значительный рост интенсивности поглощения и смещение  $K$ -края в область меньших энергий (527–529 эВ), вызванное увеличением числа незанятых  $\text{O}(2p)$ -состояний [20]. Одновременно происходит увеличение интенсивности XMCD-сигнала, что указывает на ненулевой орбитальный момент на кислороде (появление магнитных дырок). Направление магнитного момента на O параллельно магнитному моменту Co.

В заключение отметим, что введение стронция в  $\text{GdCoO}_3$  оказывает влияние на кристаллическую структуру, изменяя симметрию решетки и создавая локальные искажения ближайшего окружения ионов Co и Gd. При этом не происходит заметного изменения электронного состояния ионов Co. Возросшая гибридизация  $2p$ -состояний кислорода с  $3d$ -состояниями кобальта и  $5d$ -состояниями Gd приводит к увеличению интенсивности дипольных переходов. Введение стронция индуцирует появление ферромагнитного упорядочения и увеличение магнитного момента. Вопрос о природе дырочных состояний требует дополнительных исследований, в том числе с применением XAS- и XMCD-спектроскопии на  $K$ -крае кислорода.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 13-02-00958, 13-02-00358, 14-02-31051, 16-32-60049), Советом по грантам Президента РФ (стипендия СП-938.2015.5), а также программой “УМНИК”. Рентгеноструктурные и термохимические исследования проведены при поддержке проекта СО РАН V.45.3.1.

1. N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, M. M. Korshunov, I. M. Eremin, and N. V. Kazak, *Phys. Uspekhi* **52**, 789 (2009).
2. M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 176405 (2006).
3. S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, *Phys. Rev. B* **66**, 094404 (2002).
4. Y. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **88**(23), 235105 (2013).
5. J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.* **2**(3), 89 (1969).
6. H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**(2), 65 (1969).
7. L. A. Solovyov, *J. Appl. Cryst.* **37**(5), 743 (2004).

8. K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, *Mat. Res. Bull.* **40**(2), 257 (2005).
9. A. D. Balaev, Yu. V. Boyarshinov, M. M. Karpenko, and B. P. Khrustalev, *Prib. Tekh. Éksp.* **3**, 167 (1985).
10. R. T. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**(5), 751 (1976).
11. O. Haas, R. P. W. J. Struis, and J. M. McBreen, *J. Sol. State Chem.* **177**(3), 1000 (2004).
12. J. Y. Chang, B. N. Lin, Y. Y. Hsu, and H. C. Ku, *Physica B: Cond. Mat.* **329**, 826 (2003).
13. F. J. Berry, J. F. Marco, and X. Ren, *J. Sol. State Chem.* **178**(4), 961 (2005).
14. L. Chen, X. Chen, F. Liu, H. Chen, H. Wang, E. Zhao, and S. Chen, *Sci. Rep.* **5**, 11514 (2015).
15. R. P. Haggerty and R. Seshadri, *J. Phys.: Cond. Mat.* **16**, 6477 (2004).
16. И. О. Троянчук, А. Н. Чобот, Н. В. Терешко, Д. В. Карпинский, В. Ефимов, В. Сиколенко, П. Хенри, *ЖЭТФ* **139**(5), 957 (2011).
17. F. Bridges, C. H. Booth, M. Anderson, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, J. Snyder, and E. Brosha, *Phys. Rev. B* **63**(21), 214405 (2001).
18. O. Haas, C. Ludwig, U. Bergmann, R. N. Singh, A. Braun, and T. Graule, *J. Sol. State Chem.* **184**(12), 3163 (2011).
19. Y. Jiang, F. Bridges, N. Sundaram, D. P. Belanger, I. E. Anderson, J. F. Mitchell, and H. Zheng, *Phys. Rev. B* **80**(14), 144423 (2009).
20. S. Medling, Y. Lee, H. Zheng, J. F. Mitchell, J. W. Freeland, B. N. Harmon, and F. Bridges, *Phys. Rev. Lett.* **109**(15), 157204 (2012).