

Структурные и магнитные фазовые переходы в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях

Д. П. Козленко⁺, Т. А. Чан^{+*}, С. Е. Кичанов⁺, Z. Jiráček[△], L. S. Dubrovinsky[□], Б. Н. Савенко⁺

⁺ Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

^{*} Тульский государственный Университет, 300600 Тула, Россия

[△] Institute of Physics, 162 53 Prague 6, Czech Republic

[□] Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

Поступила в редакцию 22 сентября 2010 г.

Проведено исследование кристаллической структуры и спектров рамановского рассеяния света манганита $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при высоких давлениях до 30 ГПа, а также магнитной структуры при давлениях до 1 ГПа. При $P \sim 15$ ГПа и комнатной температуре обнаружен структурный фазовый переход из орторомбической фазы симметрии $Pnma$ в орторомбическую фазу высокого давления симметрии $Imma$. В области фазового перехода наблюдались аномалии барических зависимостей изгибающих и растягивающих колебательных мод. При сравнительно небольшом давлении $P = 1$ ГПа в области низких температур происходит магнитный фазовый переход из исходного ферромагнитного основного состояния ($T_C = 120$ К) в антиферромагнитное состояние А-типа ($T_N = 140$ К). Обсуждаются структурные механизмы изменения характера магнитного упорядочения.

1. Введение. Перовскитоподобные манганиты $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R – редкоземельный, А – щелочноземельный элемент) проявляют большое разнообразие физических свойств в зависимости от типа R, А-элементов и концентрации 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 наблюдаемый в манганитах эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы их использования в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля [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, 2]. В соединениях с относительно большими значениями среднего радиуса (R, А) катионов $\langle r_A \rangle$ – $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (R=La, Pr, Nd), $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при концентрациях $0.2 < x < 0.5$ двойной обмен является доминирующим взаимодействием, что приводит к переходу из пара-

магнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при температуре Кюри, примерно равной температуре перехода диэлектрик – металл, $T_C \approx T_{IM}$. Максимальное значение T_C (T_{IM}) достигается при оптимальном уровне допирования $x \sim 0.3-0.35$ и уменьшается с уменьшением $\langle r_A \rangle$ [1, 2]. В соединениях с меньшими $\langle r_A \rangle$ – $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ – значительные структурные искажения приводят к усилению степени локализации носителей заряда за счет эффектов электрон-фононного взаимодействия и появлению диэлектрических ФМ и АФМ состояний, характеризующихся орбитальным и зарядовым упорядочением ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ при концентрациях $x \sim 0.3$ [3–5].

Исследования последних лет показали, что воздействие внешнего высокого давления приводит к значительным изменениям физических свойств манганитов с оптимальным уровнем допирования, которые существенно отличаются от эффектов воздействия “химического” давления за счет уменьшения $\langle r_A \rangle$. В соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.25-0.33$) при $P \sim 2$ ГПа наблюдался фазовый переход из ФМ в АФМ состояние и магнитное фазовое расслоение в широком диапазоне давлений [6]. В спектрах рамановского рассеяния света $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ была обнаружена аномальная барическая зависимость так называемой “ян-теллеровской” изгибающей фононной моды колебаний кислородных октаэдров с симметрией B_{2g} [7]. При давлениях $P < 7.5$ ГПа на-

блюдалось заметное возрастание частоты этой моды, а при дальнейшем увеличении давления ее значение оставалось почти постоянным.

В отличие от манганитов с относительно большими значениями $\langle r_A \rangle$, влияние высокого давления на кристаллическую, магнитную структуру и физические свойства соединений с малыми $\langle r_A \rangle$ остается мало изученным. Особый интерес представляет система $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, в которой значение $x=0.3$ соответствует границе между ФМ и АФМ диэлектрическими состояниями [3–5]. Недавно было обнаружено, что в соединении $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ приложение внешнего высокого давления $P \sim 1$ ГПа вызывает переход диэлектрик–металл [8–10]. Предполагалось, что данный переход может быть обусловлен эффектами уширения зоны носителей заряда в ФМ состоянии [11], однако эта гипотеза не подтвердилась в последующем исследовании [6], указывающем на нестабильность ФМ фазы под давлением. Спектры рамановского рассеяния света $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в области высоких давлений остаются неизученными.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния внешнего высокого давления на кристаллическую, магнитную структуру и спектры рамановского рассеяния света в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

2. Описание эксперимента. Поликристаллические образцы $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ были приготовлены стандартным методом твердофазной реакции аналогично процедуре, описанной в работе [3].

Эксперименты по рентгеновской дифракции в диапазоне давлений до 30 ГПа при комнатной температуре проводились с помощью специального дифрактометра, состоящего из высокопоточного генератора рентгеновского излучения FRD (Mo $K\alpha$ -излучение с $\lambda = 0.7115 \text{ \AA}$), фокусирующей оптической системы FluxMax и детектора Bruker APEX CCD. Для конвертации двумерных дифракционных данных в одномерные дифракционные спектры использовалась программа FIT2D [12]. Спектры рамановского рассеяния света измерялись на спектрометре LabRam (NeHe-лазер с длиной волны 632 нм, конфокальная щель 110 мкм и $\times 50$ объектив). Образец помещался в камеру высокого давления с алмазными наковальнями [13] в рениевую гаскету. В качестве передающей среды использовалась смесь метанол-этанол в соотношении 4:1. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. Для дополнительной калибровки давления к образцу добавлялось небольшое количество золота.

Магнитная структура $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ исследовалась методом нейтронной дифракции с помощью дифрактометра GEM на импульсном источнике нейт-

ронов ISIS (Лаборатория Резерфорда Эпплтона, Великобритания) в диапазоне давлений до 1 ГПа и температур 10–300 К. В эксперименте использовалась камера высокого давления с сапфировыми наковальнями [14]. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. Экспериментальные данные рентгеновской и нейтронной дифракции анализировались методом Ритвельда с помощью программы Fullprof [15].

3. Полученные результаты и обсуждение. Рентгеновские дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренные при различных давлениях и комнатной температуре, представлены на рис.1. В диапазоне давлений до 14.4 ГПа они

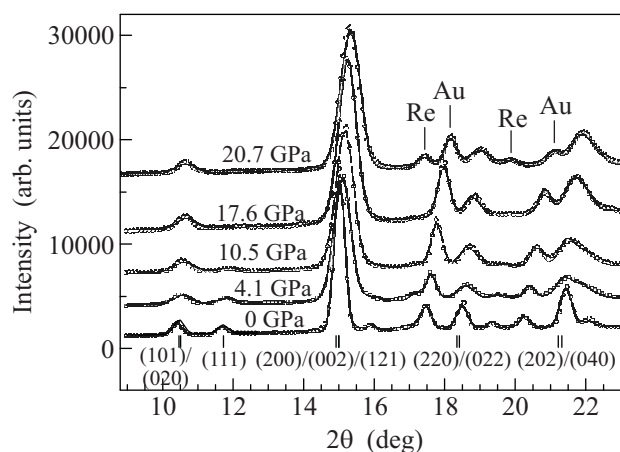


Рис.1. Участки рентгеновских дифракционных спектров $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных при различных давлениях и комнатной температуре. Показаны экспериментальные точки, рассчитанные профили, положения и индексы наиболее интенсивных рефлексов, а также дополнительные рефлексы от Re гаскеты и Au

соответствуют орторомбической кристаллической структуре симметрии $Pnma$. Значения параметров элементарной ячейки, полученные при нормальном давлении, согласуются с результатами предыдущих исследований [3, 16, 17]. С повышением давления в дифракционных спектрах наблюдалось появление расщепления дифракционных пиков (202) и (040), расположенных при $2\theta \sim 22^\circ$ (рис.1), что соответствует анизотропному сжатию элементарной ячейки преимущественно вдоль оси b кристаллической структуры (рис.2). Коэффициенты линейной сжимаемости параметров элементарной ячейки $k_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)_T$ составляют $k_a = 0.0005$, $k_c = 0.0007$, $k_b = 0.003 \text{ ГПа}^{-1}$. Барическая зависимость объема элементарной ячейки (рис.2)

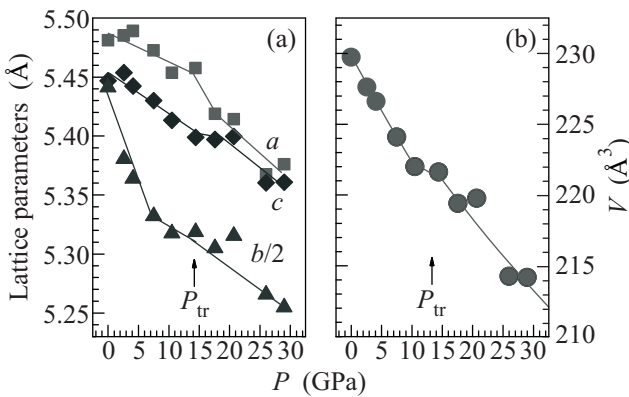


Рис.2. Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарной ячейки $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ от давления, интерполированные линейными функциями и уравнением Берча-Мурнагана

аппроксимировалась уравнением состояния Берча-Мурнагана [18]:

$$P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3})\left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)\right],$$

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$; $B_0 = -V(dP/dV)_T$ и $B' = (dB_0/dP)_T$ – модуль всестороннего сжатия и его производная по давлению. Полученные значения составили $B_0 = 280(7)$ ГПа, $B' = 4(1)$, $V_0 = 229.9(7)$ Å³. Величина B_0 для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ заметно превышает аналогичные значения для близких по составу соединений с большими значениями $\langle r_A \rangle$ – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (167 ГПа) [19] и $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ (178 ГПа) [20]. Это указывает на тенденцию к увеличению модуля всестороннего сжатия с уменьшением $\langle r_A \rangle$ в манганитах.

При давлениях выше 10 ГПа в дифракционных спектрах наблюдалось уменьшение интенсивности пика (111), а при $P > 14.4$ ГПа – его полное исчезновение, что указывало на структурный переход в более высокосимметричную фазу. Дифракционный пик (111) является запрещенным по условиям симметрии для структурных фаз пространственных групп $R\bar{3}c$ (ромбоэдрической), $Im\bar{3}m$ (орторомбической), $I4/m\bar{3}m$ (тетрагональной), наблюдаемых в манганитах [16,6]. Анализ по методу Ритвелда показал, что наилучшее согласие с дифракционными данными дает орторомбическая модель симметрии $Im\bar{3}m$, которая была окончательно выбрана для описания структуры фазы высокого давления.

Структурный фазовый переход $Pn\bar{3}m$ – $Im\bar{3}m$ проявляется в виде изломов на барических зависимостях параметров и объема элементарной ячейки (рис.2).

В фазе высокого давления $Im\bar{3}m$ сжимаемость элементарной ячейки становится почти изотропной, коэффициенты линейной сжимаемости $k_a \approx k_b = 0.0008$ ГПа⁻¹, $k_c = 0.0007$ ГПа⁻¹. Рассчитанное значение $B_0 = 320(9)$ ГПа несколько превышает аналогичную величину для фазы $Pn\bar{3}m$, а значения $B' = 4(1)$ и $V_0 = 229.9(8)$ Å³ остаются почти неизменными в пределах экспериментальной погрешности.

В спектрах рамановского рассеяния света $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, измеренных при относительно небольших давлениях и комнатной температуре (рис.3), присутствуют два хорошо разделенных

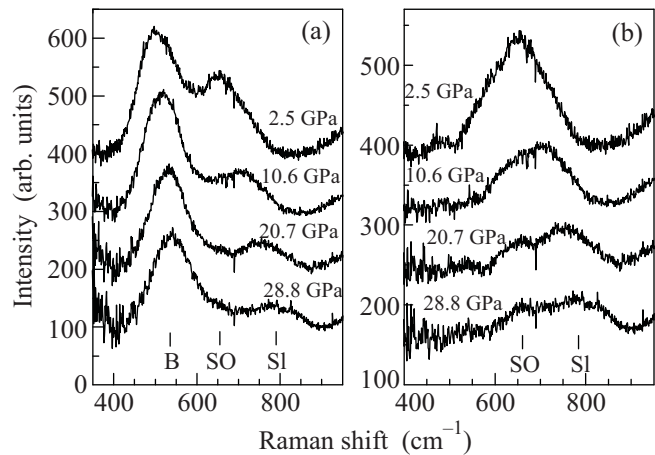


Рис.3. Спектры рамановского рассеяния света в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при различных давлениях и комнатной температуре (а). Участки спектров, из которых вычтено спектральное распределение интенсивности изгибающей моды, интерполированное лоренцианом (б)

пика, расположенных на $\nu \sim 500$ и 650 см⁻¹. С повышением давления наблюдалось расщепление последнего пика на две составляющие (рис.3). Сопоставление с результатами предыдущих работ [7, 21–23] позволяет сделать вывод о том, что пик с $\nu \sim 500$ см⁻¹ соответствует изгибающей колебательной моде (B), а пик с $\nu \sim 650$ см⁻¹ является суперпозицией симметричной (in-phase) растягивающей колебательной моды симметрии B_{2g} (SI) и антисимметричной (out of phase) растягивающей колебательной моды симметрии B_{1g} (SO) кислородных октаэдров. В орторомбической структуре симметрии $Pn\bar{3}m$ имеется два типа неэквивалентных атомов кислорода – O1, ориентированных вдоль кристаллографической оси b , и O2, расположенных в плоскости (ac) [3]. Согласно [23, 24], частота изгибающей моды B коррелирует с величиной средней длины связи между атомами Pr/Ca и апикальным кислородом O1, а частоты растягивающих колебательных мод SI и SO – со

значениями средней длины связи Mn–O2 и длины связи Mn–O1, $\nu_i \sim l_i^{-3/2}$, соответственно.

В области давлений до 10 ГПа наблюдается примерно линейное возрастание частот наблюдаемых мод (рис.4), рассчитанные значения их барических коэффициентов $k_\nu = (-1/\nu_0)(d\nu/dP)_T$ составили

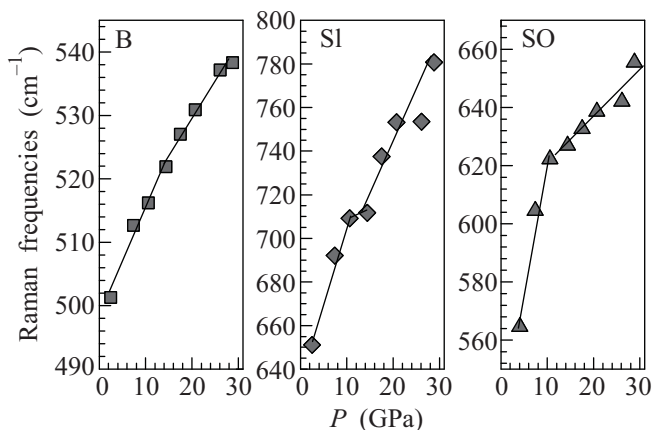


Рис.4. Барические зависимости частот изгибающей B, симметричной SI и антисимметричной SO колебательных мод в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и их линейная интерполяция

$k_B = 0.0034$, $k_{SI} = 0.0060$, $k_{SO} = 0.011 \text{ ГПа}^{-1}$. В области структурного фазового перехода, $P \sim 10\text{--}14.4 \text{ ГПа}$, частота растягивающей SI моды остается почти неизменной, а при более высоких давлениях она опять увеличивается. Это объясняется тем, что структурный переход в фазу *Imma* происходит постепенно и реализуется за счет поворота кислородных октаэдров вокруг кристаллографических осей. Ранее подобное anomalous барическое поведение частоты этой моды наблюдалось для $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ [7], однако природа такого поведения оставалась неясной. Барическая зависимость частоты растягивающей SO моды имеет большое сходство с зависимостью параметра элементарной ячейки *b*, при $P \sim 10 \text{ ГПа}$ происходит заметное уменьшение ее барического коэффициента (рис.4). Это обусловлено корреляцией частоты SO моды с величиной длины связи Mn–O1, ориентированной вдоль оси *b*. Изменение барического коэффициента частоты изгибающей моды B в области фазового перехода менее выражено. В фазе высокого давления *Imma* значения барических коэффициентов мод составили $k_B = 0.0023$, $k_{SI} = 0.0060$, $k_{SO} = 0.0027 \text{ ГПа}^{-1}$. В фазе высокого давления интенсивность растягивающей моды SI заметно уменьшается по сравнению с интенсивностью изгибающей моды B (рис.3). Это связано с тем, что в случае идеальной симметрии *Imma* мода SI является запрещенной, однако локаль-

ные ян-теллеровские искажения приводят к понижению реальной симметрии и присутствию данной моды в спектрах [21–23].

Нейтронные дифракционные спектры $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученные при различных давлениях и температурах, показаны на рис.5. При температуре ниже $T_C = 120 \text{ К}$ наблюдалось уве-

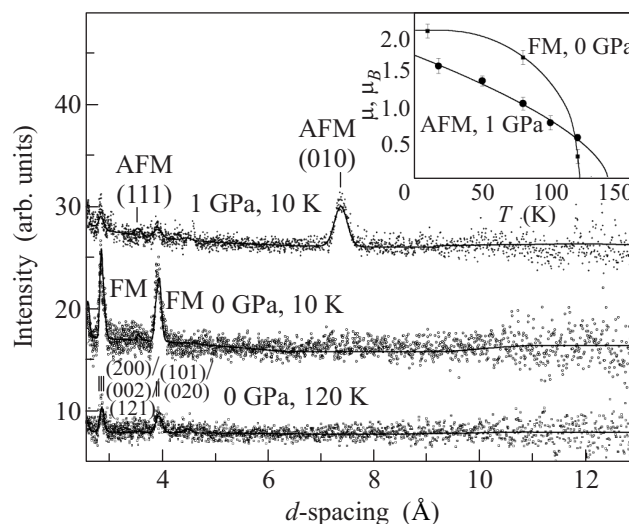


Рис.5. Участки нейтронных дифракционных спектров $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных при $P = 0$ и 1 ГПа , $T = 120$ и 10 К и угле рассеяния $2\theta = 35^\circ$. Показаны экспериментальные точки и рассчитанные профили. На вставке: температурные зависимости магнитного момента марганца для ФМ и АФМ фаз при давлениях 0 и 1 ГПа , интерполированные функциями $\mu = \mu_0(1 - (T/T_N)^\alpha)^\beta$

личение интенсивности дифракционных пиков (200)/(002)/(121) и (101)/(020), указывающее на формирование ферромагнитного (ФМ) состояния. Величина упорядоченного магнитного момента Mn составляет $\mu_{FM} = 2.1(1)\mu_B$ при $T = 10 \text{ К}$, что согласуется с данными работ [3, 17]. Концентрация $x = 0.3$ соответствует фазовой границе между ФМ фазой и АФМ фазой псевдо-СЕ типа в $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ и ранее для $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ наблюдалось магнитное фазовое расслоение, связанное с сосуществованием этих фаз [3, 17]. В исследуемом образце появления дополнительной АФМ фазы псевдо-СЕ типа не обнаружено. Это может быть обусловлено различными способами синтеза и некоторым отличием содержания кислорода от идеального значения 3.00 на формульную единицу данного и ранее исследовавшихся образцов $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

При высоком давлении $P = 1 \text{ ГПа}$ с понижением температуры наблюдалось появление дополнительных магнитных рефлексов (010) и (111) на $d \sim$

~ 7.35 и 3.45 \AA (рис.5), указывающих на формирование новой антиферромагнитной (АФМ) фазы, при этом дополнительный ферромагнитный вклад в пики (200)/(002)/(121) и (101)/(020) не обнаружен. Анализ экспериментальных данных показал, что магнитное упорядочение в АФМ фазе имеет симметрию А-типа, для которой характерно наличие плоскостей (*ac*) с параллельной ориентацией магнитных моментов Mn, при этом в соседних плоскостях, перпендикулярных кристаллографической оси *b*, моменты меняют направление на противоположное [6]. Рассчитанное значение упорядоченного магнитного момента Mn в АФМ фазе А-типа составляет $\mu_{AFM} = 1.6(1) \mu_B$ при $T = 10 \text{ К}$. Рассчитанная на основе температурной зависимости магнитного момента (рис.5) температура Нееля составляет $T_N = 141(3) \text{ К}$.

На основе барических коэффициентов для изгибающих колебательных мод и взаимосвязи между их частотами и длинами связей Mn-O1,2, $\nu_{SO,SI} \sim \sim (l_{Mn-O1,2})^{-3/2}$, можно сделать вывод, что в фазе *Rnma* наиболее сжимаемыми являются связи Mn-O1 кислородных октаэдров, ориентированные вдоль оси *b* кристаллической структуры. Согласно работам [25, 6], анизотропное одноосное сжатие кислородных октаэдров приводит к увеличению заселенности $d(x^2 - z^2) e_g$ орбиталей ионов Mn по сравнению с заселенностью $d(3y^2 - r^2) e_g$ орбиталей и АФМ характеру сверхобменных взаимодействий вдоль направления анизотропного сжатия – оси *b*. Это создает преимущественные условия для формирования АФМ состояния А-типа с квазидвумерным металлическим характером проводимости [6, 25].

4. Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что воздействие внешнего высокого давления вызывает значительную анизотропию сжимаемости орторомбической фазы симметрии *Rnma* в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. При сравнительно небольшом давлении, $P \sim 1 \text{ ГПа}$, в области низких температур происходит изменение магнитного состояния с ферромагнитного на антиферромагнитное А-типа, обусловленное анизотропным сжатием кислородных октаэдров. Его следствием является переход диэлектрик – металл, ранее обнаруженный в $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. При существенно более высоком давлении, $P \sim 15 \text{ ГПа}$, наблюдается структурный переход в новую орторомбическую фазу высокого давления симметрии *Imma*. В области фазового перехода наблюдаются аномалии в барическом поведении изгибающих и растягивающих колебательных мод кислородных октаэдров.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 09-02-

00311-а и гранта Президента РФ # МД-696.2010.2. Авторы благодарны M.G. Tucker (ISIS, RAL, UK) за помощь в проведении экспериментов по нейтронной дифракции.

1. Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance Oxides*, Gordon and Breach, New York, 2000.
2. E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
3. Z. Jirák, S. Krupička, Z. Šimša et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
4. C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu et al., *Phys. Rev. B* **60**, 12191 (1999).
5. O. Richard, W. Schuddinck, G. Van Tendeloo et al., *Acta Cryst. A* **55**, 704 (1999).
6. Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, ЭЧАЯ **37**, № 7, 5 (2006).
7. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1251 (2001).
8. Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka et al., *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
9. I. Medvedeva, A. Maignan, K. Bärner et al., *Physica B* **325**, 57 (2003).
10. C. Cui and T. A. Tyson, *Phys. Rev. B* **70**, 094409 (2004).
11. H. Yoshizawa, R. Kajitomo, H. Kawano et al., *Phys. Rev. B* **55**, 2729 (1997).
12. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfand et al., *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
13. N. A. Dubrovinskaia and L. S. Dubrovinsky, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3433 (2003).
14. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, *Физика и техника высоких давлений* **1**, 56 (1991).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
16. P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
17. P. G. Radaelli, R. M. Ibberson, D. N. Argyriou et al., *Phys. Rev. B* **63**, 172419 (2001).
18. F. J. Birch, *J. Geophys. Res.* **91**, 4949 (1986).
19. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6755 (2004).
20. C. Meneghini, D. Levy, S. Mobilio et al., *Phys. Rev. B* **65**, 012111 (2001).
21. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H.-G. Lee et al., *Phys. Rev. B* **57**, 2872 (1998).
22. M. V. Abrashev, J. Bäckström, L. Börjesson et al., *Phys. Rev. B* **65**, 184301 (2002).
23. L. Martín-Carrón, A. de Andrés, M. J. Martínez-Lope et al., *Phys. Rev. B* **66**, 174303 (2002).
24. A. de Andrés, S. Taboada, J. L. Martínez et al., *Phys. Rev. B* **47**, 14898 (1993).
25. Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3169 (2000).