

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ КОБАЛЬТИТОВ, ИСПЫТЫВАЮЩИХ ПЕРЕХОДЫ С ИЗМЕНЕНИЕМ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ

Н. А. Бабушкина^a, *А. Н. Талденков*^{a*}, *А. В. Калинов*^b, *Л. М. Фишер*^b,

О. Ю. Горбенко^c, *Т. Лоренц*^{d**}, *Д. И. Хомский*^d, *К. И. Кугель*^e

^a *Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

^b *Всероссийский электротехнический институт
111250, Москва, Россия*

^c *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^d *II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln
50937, Köln, Germany*

^e *Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Исследовался эффект кислородного изотопического замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ в системе кобальтитов $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ ($0.12 < y < 0.26$). Обнаружен большой изотопический сдвиг (увеличение) температуры перехода с изменением спинового состояния при возрастании массы изотопа кислорода. Напротив, температура ферромагнитного перехода незначительно уменьшается в образцах с тяжелым кислородом. Обнаруженные явления и реконструированная фазовая диаграмма подтверждают результаты, найденные ранее в $(\text{Pr}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ [7]. Проведены измерения и анализ изотопического эффекта в теплоемкости $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$. Выделен вклад в изотопический эффект от решеточной и магнитной частей теплоемкости. Обсуждается природа большого изотопического эффекта.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изотопическое замещение является эффективным средством для изучения решеточной динамики, а также электрических и магнитных свойств твердых тел. В некоторых случаях, особенно, если система близка к кроссоверу между различными состояниями, изотопическое замещение может приводить к существенным изменениям основного состояния системы. Так, например, в манганитах наблюдается переход металл–диэлектрик (МИ), индуцированный изотопическим замещением $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ [1].

Сложные оксиды кобальта ACoO_3 со структу-

рой перовскита привлекают к себе большое внимание [2–4]. Позицию А в решетке кобальтита обычно занимает комбинация редкоземельных и щелочноземельных элементов. Вариация концентрации щелочноземельных элементов, в частности Са, приводит к изменению числа носителей тока. Комбинирование различных редкоземельных элементов позволяет осуществлять тонкую подстройку структуры за счет небольшого изменения ионного радиуса при изовалентном легировании.

Одним из наиболее интересных свойств кобальтитов является переход с изменением спинового состояния иона Co^{3+} . С увеличением температуры при $T = T_{SS}$ в этих соединениях происходит переход с изменением спинового состояния (spin state, SS) от низкоспинового основного состояния ($LS, t_{2g}^6 e_g^0$,

*E-mail: taldenkov@imp.kiae.ru

**T. Lorenz

$S = 0$) к промежуточному спиновому (IS, $t_{2g}^5 e_g^1$, $S = 1$) или к высокоспиновому (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$) состоянию. При этом оказывается, что ионный радиус для IS- и HS-состояний кобальта больше чем у LS-состояния Co^{3+} ($S = 0$). Это приводит к тому, что переход в спиновой системе сопровождается значительной перестройкой решетки кобальтита. Одновременно с этими изменениями при переходе в LS-состояние значительно уменьшается электропроводность кобальтита, причем рост сопротивления может достигать нескольких порядков, что позволяет трактовать это явление как переход металл-диэлектрик [5]. Такая связь между магнитными, решеточными и зарядовыми степенями свободы может приводить к возникновению сильного изотопического эффекта.

Действительно, измерения, проведенные в работах [6, 7], продемонстрировали наличие гигантского изотопического эффекта на кислороде в кобальтитах $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$. Было обнаружено, что небольшие вариации ионного радиуса при изовалентной замене празеодима на самарий вызывают значительные изменения в магнитной структуре соединения, вплоть до смены основного состояния. При этом кислородный изотопический параметр (показатель степени) $\alpha_O = \partial \ln T_{SS} / \partial \ln (M_O)$ (M_O — средняя атомная масса кислорода) принимает аномально высокие значения $\alpha_O \gg 0.5$ вблизи порогового значения $\gamma_c \approx 0.175$, где наблюдается конкуренция ферромагнитного металлического и слабомагнитного диэлектрического состояний и возникает область фазового расслоения. Отметим, что величина α_O при ферромагнитном (FM) переходе мала и имеет противоположный знак по сравнению с наблюдаемым при SS-переходе.

В недавней работе [8] нами было проведено детальное исследование кобальтита $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ в области составов ($0.12 < y < 0.26$). Было показано, что с увеличением количества Eu (с увеличением статических искажений решетки) основное состояние кобальтита изменяется от ферромагнитного полуметалла к слабомагнитному полупроводнику (изолятору), и SS-переход возникает в системе $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ при $y_c > 0.18$. На основе данных, полученных при измерении магнитных, электрических и тепловых свойств была построена фазовая диаграмма данного соединения, проанализированы возможные зарядовые и магнитные состояния иона кобальта и подтверждено существование гигантского изотопического эффекта в $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$. Характерной чертой данной фазовой диаграммы

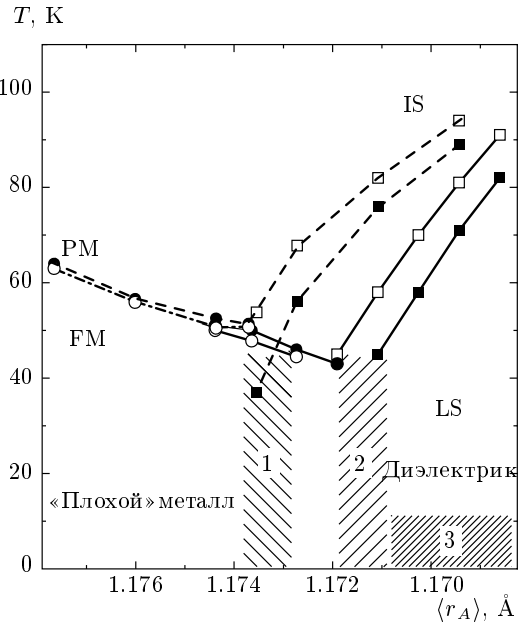


Рис. 1. Фазовая диаграмма кобальтитов типа $ACoO_3$ в зависимости от среднего радиуса катиона в позиции А (по материалам работ [7, 8]). Сплошные линии — $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$, штриховые линии — $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$. Квадраты — SS-переходы, кружки — FM-переходы. Темные символы — образцы, обогащенные ^{18}O , светлые — ^{16}O . Указано преимущественное спиновое состояние ионов кобальта (PM, FM, IS, LS). Заштрихованные участки 1 и 2 отмечают переходную область в окрестности $y = y_c$ соответственно для соединений $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ и $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$. Заштрихованный участок 3 соответствует области возникновения низкотемпературного FM-упорядочения в $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ по данным [8]

является наличие широкой переходной области вблизи концентрации $y_c \approx 0.18$, разделяющей фазовую плоскость на области с высокой и низкой концентрациями европия [8].

На рис. 1 показана общая фазовая диаграмма кобальтитов $(Pr_{1-y}Sm_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ и $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ в зависимости от среднего радиуса катиона $\langle r_A \rangle$ в позиции А, построенная по результатам работ [7, 8]. В целом фазовые диаграммы обоих соединений подобны, с той лишь разницей, что фазовая граница SS-перехода смещена в соединении с Eu в сторону больших ионных радиусов. Причины такого расхождения в настоящий момент не вполне ясны. Величины изотопического смещения FM-, SS- и MI-переходов близки в обоих соединениях.

В работе [8] был проведен анализ данных тепловых, магнитных и электрических измерений, на основе которого были сделаны заключения о спиновом состоянии ионов кобальта. Было показано, что при $T < T_{FM}$ составы с низкой концентрацией Eu представляют собой области металлической FM-фазы в слабомагнитной непроводящей матрице, причем даже в парамагнитном (PM) состоянии ($T > T_{FM}$) ионы Co^{3+} могут находиться в IS- и LS-состояниях. Переход PM-FM не сопровождается значимыми изменениями электропроводности. Повышение концентрации Eu(Sm) стабилизирует LS-состояние Co^{3+} , однако, как отмечено в работе [8], только часть ионов Co^{3+} претерпевает SS-переход при понижении температуры. Он сопровождается переходом металл-диэлектрик. При самых низких температурах может развиваться FM-состояние, связанное с частичным упорядочением спинов Co^{4+} . В переходной области вблизи y_c существует широкая зона фазового расслоения.

Целью настоящей работы было исследование проявлений изотопического эффекта в тепловых (теплоемкости) свойствах кобальтита $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ ($0.12 < y < 0.26$).

2. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Керамические образцы кобальтитов $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ были приготовлены в виде таблеток методом твердофазного «бумажного» синтеза. Методика синтеза образцов была подробно описана в работе [8]. На финальной стадии приготовления таблетки спекали при $T = 1000^\circ C$ в течение 100 ч. В полученных образцах проводилось кислородное изотопическое замещение $^{16}O \rightarrow ^{18}O$. Два образца прямоугольной формы, приготовленные из одной таблетки исходного материала, отжигались одновременно, каждый в своей газовой среде, соответственно в $^{16}O_2$ и $^{18}O_2$ (обогащение 93 %) при температуре $T = 950^\circ C$ и давлении $p = 1$ бар в течение 200 ч. Обогащение образца по ^{18}O определялось по изменению массы и составило около 92 %. Всего было изготовлено 8 пар образцов $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ с различным y . Близость кислородного изотопического состава образца к изотопическому составу газовой среды свидетельствует о достижении термодинамического равновесия в процессе отжига. Отметим также, что масса образца отжигаемого в $^{16}O_2$ не изменялась в пределах экспериментальной погрешности в процессе длительной термообработки. Из этого можно заключить то,

что применяемая процедура отжига не приводит к изменению кислородной стехиометрии исследуемого соединения. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность образцов. Теплоемкость измерялась в установке Quantum Design PPMS релаксационным методом с использованием приближения двух времен релаксации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны температурные зависимости теплоемкости $C_P(T)/T$ для составов из областей фазовой диаграммы с низкой и высокой концентрацией Eu и теплоемкость немагнитного $Eu_{0.7}Ca_{0.3}Co^{16}O_3$, в котором Co^{3+} пребывает в LS-состоянии [8]. Последний используется в качестве примера изоструктурного аналога соединения с чисто фононной теплоемкостью при $T > 10$ К. Наблюдаемые особенности в C_P/T демонстрируют SS-переходы для составов с $y = 0.22, 0.26$. Отчетливо проявляется изотопический сдвиг при SS-переходе. В области самых низких температур происходит увеличение C_P/T . На основе детального анализа температурных и полевых зависимостей теплоемкости авторы работы [8] пришли к выводу о том, что природа этого роста обусловлена возникновением FM-упорядочения разбавленной системы ионов Co^{4+} в немагнитной матрице Co^{3+} в LS-состоянии. Аналогичное объяснение под-

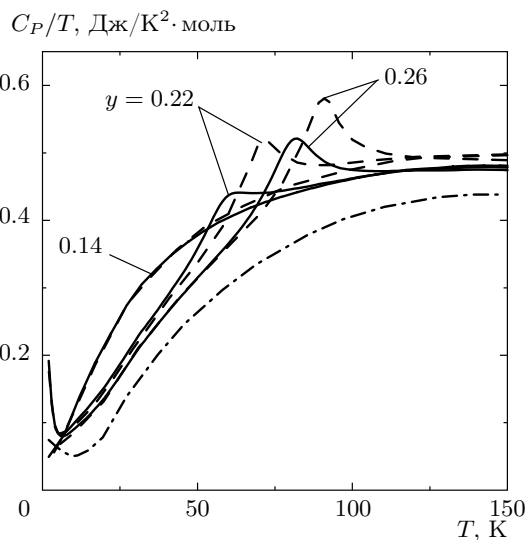


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости. Сплошные линии — $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}Co^{16}O_3$, штриховые линии — $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}Co^{18}O_3$, штрихпунктирная линия — $Eu_{0.7}Ca_{0.3}Co^{16}O_3$

ходит также для теплоемкости $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}^{16}\text{O}_3$. В температурной зависимости теплоемкости состава с низким содержанием Eu ($y = 0.14$) не имеется пика, отвечающего SS-переходу. Вместо этого в широкой области температур $T < 100$ К наблюдается плечо, свидетельствующее об отсутствии хорошо определенного фазового перехода в условиях сосуществования конкурирующих типов обменного взаимодействия. Можно предполагать, что для всех составов решеточный вклад в теплоемкость одинаков, в то время как магнитные вклады в теплоемкость отражают специфику упорядочения ионов Co в различных спиновых состояниях. Отметим, что при высоких температурах, где теплоемкость носит преимущественно фононный характер (C_{lat}), все температурные зависимости обогащенных ^{18}O образцов лежат систематически выше образцов с легким изотопом кислорода.

Для того чтобы проанализировать изотопический эффект в теплоемкости, обычно используется логарифмическая производная теплоемкости по массе изотопа i -го элемента $\beta_i = \partial \ln(C_V/T^3)/\partial \ln M_i$ или ее конечно-разностное представление, определяемое из экспериментальных данных $\beta_i = \Delta C_P M_i / C_P \Delta M_i$. Величина β_i может быть определена как для каждого сорта атомов (i) со средней массой M_i , так и для элементарной ячейки в целом с массой M . Теплоемкость C_P полагается близкой к C_V согласно оценке в [9]. Для решеточной теплоемкости β_i везде положительна и в пределе низких температур в модели Дебая может быть записана как: $\beta_i = 3M_i/2M$.

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэффициента β_O для ^{16}O и ^{18}O изотопов кислорода, рассчитанные на основе экспериментальных данных по теплоемкости (см. рис. 2). Так как высокотемпературные значения теплоемкости близки к пределу, определяемому законом Дюлонга–Пти $C_V = 15R = 125$ Дж/К·моль, можно заключить, что $C \approx C_{lat}$ и практически все акустические и фононные оптические моды возбуждены. При этом величина β_O должна уменьшаться вплоть до нуля с ростом температуры в окрестности температуры Дебая T_D и характерных температур эйнштейновских оптических мод T_E . Для того чтобы оценить изотопический эффект в C_{lat} , используем простое представление теплоемкости как сумму эйнштейновской $E(T_E)$ и дебаевской $D(T_D)$ функций:

$$C_{lat} \propto D(T_D) + E(T_E). \quad (1)$$

Полагая, что $T_D \propto M^{-1/2}$, а $T_E \propto M_O^{-1/2}$, можно получить хорошее высокотемпературное прибли-

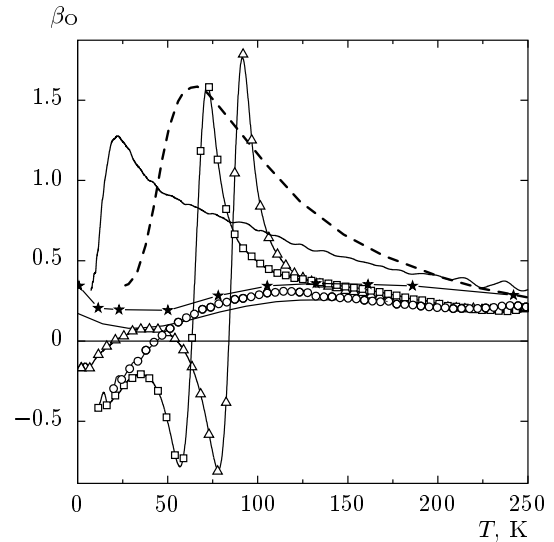


Рис. 3. Температурная зависимость кислородного изотопического параметра β_O в $(\text{Pr}_{1-y}\text{Eu}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$. Треугольники — $y = 0.26$, квадраты — $y = 0.22$, кружки — $y = 0.14$, звездочки — экспериментальные данные для ZnO [10] (значки соединены сплошной линией). Расчетные зависимости: сплошная линия — формула (1), штриховая линия — формула (2), штрихпунктирная линия — расчет для ZnO [10]

жение для экспериментально найденной зависимости $\beta_O(T)$ (рис. 3) при значениях $T_E = 500$ К и $T_D = 630$ К, которые близки к опубликованным в литературе (см., например, [9]). По мере того как температура уменьшается, расчетный параметр $\beta_O(T)$ значительно превышает экспериментальное значение из-за экспоненциальной температурной зависимости функции Эйнштейна.

Другой способ оценки $\beta_O(T)$ — это использование известного соотношения

$$\beta = \frac{\partial \ln(C_V/T^3)}{\partial \ln M} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln(C_V/T^3)}{\partial \ln T} + 3 \right). \quad (2)$$

Соотношение (2), будучи хорошо установленным для монокристаллических твердых тел, тем не менее дает весьма точную оценку $\beta(T)$ и для двухатомных кристаллов [10–12]. Используя экспериментальное значение $C_P(T)$ для $\text{Eu}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}^{16}\text{O}_3$ в качестве фононной теплоемкости кобальтита, можно вычислить β . Высокотемпературное значение β , полученное без использования свободных параметров, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Это подтверждает тот факт, что источник изотопического эффекта при высоких температурах — это сдвиг оптических (кислородных) частот колебаний. Пик,

наблюдающийся при $T < 50$ К, есть очевидное следствие колебаний более тяжелых атомов, так как левая часть соотношения (2) включает в себя производную по полной массе ячейки, а изменение массы кислорода дает малый вклад в эти колебания.

Интересно сравнить изотопический эффект в кобальтите с результатами, полученными на более простых двухатомных соединениях. С этой точки зрения кристалл окиси цинка ZnO является наиболее подходящим. Значения отношения M_O/M в ZnO и в $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ очень близки друг к другу. Экспериментально определенный параметр $\beta_O(T)$ и значение, полученное посредством расчетов *ab initio* [10], показаны на рис. 3. Наблюдается хорошее согласие между данными для ZnO и $(Pr_{1-y}Eu_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$. Температурные зависимости совпадают очень хорошо, и весьма вероятно, что $\beta_O(T)$ в ZnO правильно отражает вклад решеточной теплоемкости кобальтита в изотопический эффект во всем температурном диапазоне. Если принять это предположение, то можно выделить магнитный вклад в изотопический эффект. По мере понижения температуры $\beta_O(T)$ в составах с высокой концентрацией Eu растет, что отражает быстро возрастающий вклад магнитной теплоемкости в образцах с тяжелым кислородом (рис. 2). В результате $\beta_O(T)$ напоминает температурную производную теплоемкости в окрестности SS -перехода. В составах с низкой концентрацией Eu $\beta_O(T)$ практически следует решеточной изотопической кривой для ZnO , отклоняясь от нее только в близкой окрестности FM -перехода. При этом $\beta_O(T)$ кобальтита становится отрицательной величиной, что является следствием возрастания магнитного вклада в теплоемкость при уменьшении массы кислорода. Магнитный вклад в $\beta_O(T)$ становится достаточно большим, чтобы превысить положительный вклад от решеточной теплоемкости. Интересно, что изотопический эффект в составах с высокой концентрацией Eu также становится отрицательным при самых низких температурах. Это подтверждает вывод работы [8] о существовании некоторой доли FM -фазы даже в составах с $y = 0.26$, далеких от ферромагнитной области фазовой диаграммы (рис. 1).

Изотопическое замещение $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ приводит к значительным изменениям в характере температурных зависимостей всех измеряемых величин. Мы наблюдали сильный изотопический эффект для SS -перехода в диэлектрической области, в то время как он практически отсутствовал в FM -фазе. Однако кислородное изотопическое замещение сдвигает фазовые границы $T_{SS}(y)$ и $T_{FM}(y)$ к низкой кон-

центрации Eu эквивалентным образом. Это означает, что статические искажения, обязанные изменениям среднего радиуса $\langle r_A \rangle$, в какой-то степени эквивалентны динамическим искажениям решетки, проявляющимся при изотопическом замещении. При этом физические механизмы могут быть разные. Увеличение содержания Eu ведет к увеличению ширины зоны t_{2g-e_g} из-за расщепления кристаллическим полем и одновременно к стабилизации LS -состояния. Эффект изотопического замещения приводит к изменению (сужению) ширины эффективной зоны проводимости. В этом случае сужение e_g зоны для ^{18}O увеличивает щель $t_{2g} - e_g$ и ведет к росту температуры T_{SS} . Причем это происходит на границе LS -, IS -состояний, где любое изменение ширины зоны W ведет к заметному сдвигу фазового равновесия и значительному усилению изотопического эффекта. В результате температура T_{SS} для образцов с ^{18}O значительно выше, чем для образцов с ^{16}O .

В LD -области фазовой диаграммы при малом содержании Eu изотопический эффект мал и имеет другой знак. Предполагается, что FM -переход обязан двойному обменному взаимодействию, и температура перехода T_{FM} пропорциональна ширине эффективной зоны проводимости, которая уменьшается при изотопическом замещении $^{16}O \rightarrow ^{18}O$. При этом изотопический эффект весьма невелик, так как он связан с подвижными электронами, слабо взаимодействующими с решеткой, хотя ширина зоны и перенормируется из-за электрон-фононного взаимодействия. В отличие от ситуации в манганитах электропроводность достаточно велика по обе стороны FM -перехода, чтобы экранировать ян-теллеровские искажения решетки, которые усиливают влияние кислородного изотопического замещения.

В составах с высокой концентрацией Eu в области с локализованными электронами эффект решетки сильный, так как SS -переход сопровождается решеточным искажением, и увеличение вклада решеточных степеней свободы ведет к значительному изотопическому эффекту. Это обстоятельство подобно изотопическому эффекту в манганитах с конкуренцией состояний зарядово-упорядоченного диэлектрика и FM -металла [13].

4. ВЫВОДЫ

На основе совокупности полученных результатов и согласно фазовой диаграмме магнитных и спиновых переходов можно сделать вывод о

том, что кислородное изотопическое замещение ($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$) сдвигает фазовые границы в сторону более низкой концентрации Eu. Увеличение массы кислорода, как и увеличение содержания Eu, приводит к увеличению температуры T_{SS} и слабому уменьшению температуры T_{FM} . Можно предположить, что, увеличение массы изотопа кислорода ведет к увеличению расщепления электронных уровней в кристаллическом поле и стабилизации низкоспинового состояния. Влияние изотопического замещения на теплоемкость проявляется в виде двух вкладов: решеточного и магнитного. Решеточный вклад всегда дает положительный изотопический эффект. Величина и знак магнитного вклада определяются природой магнитного перехода. Увеличение эффективной ширины зоны с ростом массы кислорода приводит к стабилизации низкоспинового состояния и большому увеличению T_{SS} в условиях диэлектризации спектра носителей тока. Напротив, в ферромагнитной области составов небольшое уменьшение T_{FM} с увеличением массы кислорода связано, по-видимому, с особенностями механизма двойного обмена, который действует по обе стороны перехода благодаря металлическому характеру проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 07-02-00681, 07-02-91567, 10-02-00598) и DFG (грант № 436 RUS113/942/0). Авторы благодарны А. В. Инюшкину за полезные обсуждения и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko et al., *Nature* **391**, 159 (1998).
2. C. Zobel, M. Kriener, D. Bruns et al., *Phys. Rev. B* **66**, 020402(R) (2002).
3. M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl et al., *Phys. Rev. B* **69**, 094417 (2004).
4. J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener et al., *Phys. Rev. B* **71**, 014443 (2005).
5. S. Tsubouchi, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev. B* **69**, 144406 (2004).
6. G. Y. Wang, T. Wu, X. G. Luo, W. Wang, and X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **73**, 052404 (2006).
7. G. Y. Wang, X. H. Chen, T. Wu et al., *Phys. Rev. B* **74**, 165113 (2006).
8. A. V. Kalinov, O. Yu. Gorbenko, A. N. Taldenkov et al., arXiv:0909.2978.
9. K. Knížek, J. Hejtmánek, Z. Jiráček et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134103 (2009).
10. J. Serrano, R. K. Kremer, M. Cardona et al., *Phys. Rev. B* **73**, 094303 (2006).
11. R. K. Kremer, M. Cardona, E. Schmitt et al., *Phys. Rev. B* **72**, 075209 (2005).
12. M. Cardona, R. K. Kremer, R. Lauck et al., *Phys. Rev. B* **76**, 075211 (2007).
13. N. A. Babushkina, A. N. Taldenkov, A. V. Inyushkin et al., *Phys. Rev. B* **78**, 214432 (2008).