

خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی منگنایت $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

علی باقر رستم نژادی^۱ و مهدی صفا^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲. مرکز تحقیقات الکتروسرام، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، شاهین شهر

(دریافت مقاله: ۸۳/۸/۱۰ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۸/۹)

چکیده

منگنایتها^۱ یک زیر شاخه جدید از فیزیک ماده چگال است که دارای مفاهیم فیزیکی زیاد و کاربردهای فراوان است. در این تحقیق به بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی یک سری از منگنایت $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ، LCMO، به ازای $x = 0/5, 0/4, 0/3, 0/2, 0/1$ پرداخته شده است. مشاهده شد که ساختار بلوری این منگنایت در دمای اتاق و در آلایشهای کوچک، راست گوشه است و با افزایش مقدار آلایش، ثابتهای شبکه کاهش می یابند و ساختار بلوری به سمت چارگوشی پیش می رود. همچنین افزایش مقدار آلایش باعث القای فاز فلزی در دماهای پایین و گذار فاز عایق - فلز می شود که دمای این گذار فاز تا آلایش $x = 0/4$ تقریباً بر دمای کوری نمونه ها منطبق است. با افزایش مقدار آلایش تا $0/5$ ، دمای گذار فاز عایق - فلز و دمای کوری نمونه ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. در آلایشهای $0/1$ و $0/2$ و در دمای حدود 90 K ، گذار فاز از حالت بی نظم به حالت منظم شده بار الکتریکی^۲ رخ می دهد. در نهایت با یک پیشنهاد به تحلیل گذار فاز عایق - فلز و انطباق دمای آن بر دمای کوری پرداخته می شود.

واژه های کلیدی: مغناطو مقاومت فوق العاده بزرگ، منگنایتها، گذار عایق - فلز، پذیرفتاری مغناطیسی

۱. مقدمه

بزرگ مقاومت ویژه الکتریکی در حضور میدان مغناطیسی که مقدار آن تا 10^8 در صد نیز گزارش شده است، سیل مطالعات به سمت این ترکیبات کشانده شد [۳ و ۴]. سیستم منگنایتها از جمله سیستمهای با همبستگی بالا است که علاوه بر اثر CMR، خواص کم نظیر دیگری مثل تغییر آنتروپی بزرگ در اثر اعمال میدان مغناطیسی، تغییر خیلی زیاد مقاومت ویژه الکتریکی در اثر اعمال فشار خارجی، نظم اسپینی، نظم بار و نظم اربیتال از خود نشان می دهند. این ویژگیها سبب شده است تا زمینه های تحقیقاتی و کاربردی زیادی برای منگنایتها به وجود آید که از جمله کاربردهای آنها می توان به استفاده از آنها به جای سیستمهای چندلایه ای GMR و TMR، حسگر میدان

منگنایتهای پروسکایتی دسته ای از اکسیدهای منگنز با فرمول شیمیایی $A_{1-x}B_xMnO_3$ هستند که در آن A یک یا چند عنصر سه ظرفیتی مانند La, Pr, Y, Nd است، B یک یا چند عنصر دو ظرفیتی مثل Sr, Ba, Ca و یا یک عنصر یک ظرفیتی مثل Ag, K, Na است. نخست در سال ۱۹۵۰ خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی تعدادی از این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت، بررسی نظری آنها نیز برای اولین بار در سال ۱۹۵۱ با یک مدل کیفی توسط زنر آغاز شد [۱ و ۲]. عملاً تا سال ۱۹۹۴ کارهای نظری و تجربی چندانی در زمینه منگنایتها انجام نشد. با کشف پدیده CMR^۳، تغییر فوق العاده

۱. Manganites

۲. Charge ordering

۳. Colossal Magnetoresistance

افتاده و پولارونهای مغناطیسی تشکیل می‌شوند [۱۸]. در این تحقیق با استفاده از نتایج پراش پرتو X و اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی AC، به بررسی و تحلیل خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی منگنایست $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ — به ازای $x=0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5$ پرداخته شده است.

۲. آزمایش

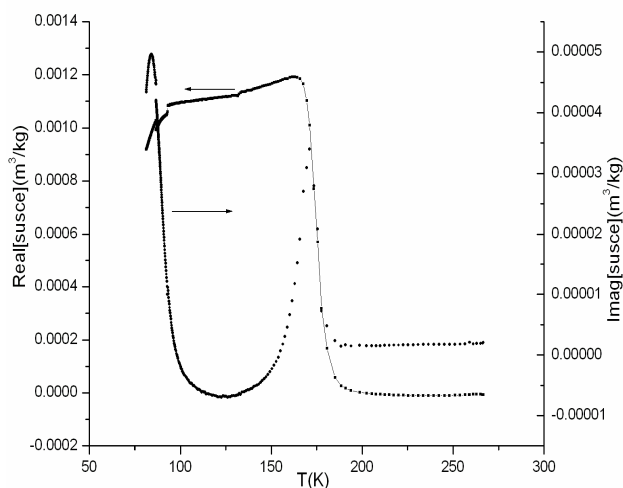
برای ساخت نمونه‌های کپه‌ای منگنایست $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ به ازای $x=0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5$ ، از روش واکنش حالت جامد و از مواد اولیه La_2O_3 ، MnO_2 و $CaCO_3$ شرکت مرک (Merck) با خلوص بالای ۹۹٪، استفاده شده است. عملیات تکلیس نمونه‌ها دوبار و هر بار در دمای $1050^\circ C$ و به مدت ۲۴ ساعت و عملیات کلوخه‌سازی آنها در دمای $1200^\circ C$ و به مدت ۲۴ ساعت در فشار جو انجام شد. از پراش پرتو X با چشمه Cu و طول موج $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ برای بررسی ساختار بلوری و از اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار میله‌ای با جریانهای مستقیم $I = 30 \mu A$ به ازای $x=0/2, 0/3, 0/4, 0/5$ و $I = 10 mA$ به ازای $x=0/1, 0/4, 0/5$ ، برای بررسی خواص الکتریکی استفاده شده است. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی با استفاده از یخچال مدار بسته Leybold صورت گرفته است. از اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC توسط دستگاه پذیرفتاری سنج شرکت Lake Shore مدل ۷۰۰۰، با فرکانس ۱۱ Hz و دامنه‌های میدان مغناطیسی $H = 50 A/m$ به ازای $x=0/1, 0/2, 0/3$ و $H = 50 A/m$ به ازای $x=0/4, 0/5$ ، برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها استفاده شده است.

۳. نتایج و بحث

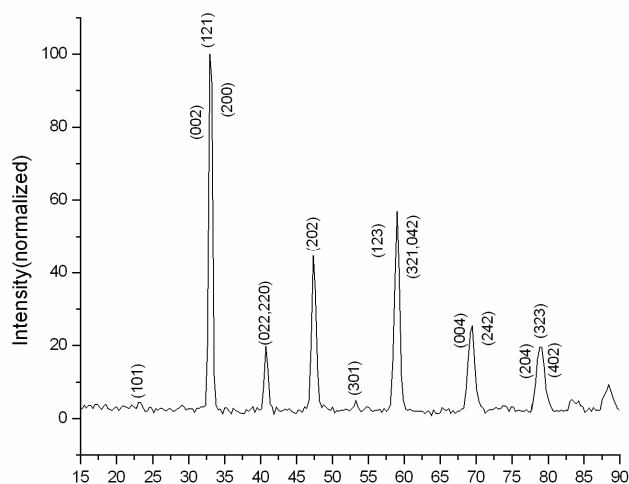
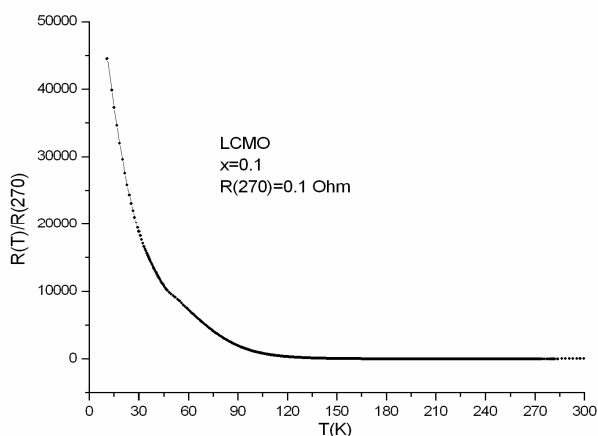
در شکل ۱ نمودار پراش پرتو X منگنایست $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ به ازای $x=0/5$ نشان داده شده است که بر اساس سیستم بلوری راست گوشه شاخص گذاری شده است. در این نمودار دیده می‌شود که این منگنایست در دمای اتاق تک فاز است و ساختار

مغناطیسی، حسگر فشار، یخچال مغناطیسی در دمای اتاق، استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامدی و جاذب امواج رادار اشاره کرد [۷-۳]. خواص غیرعادی منگنایتها غالباً در محدوده $0/1 \leq x \leq 0/5$ آرایش و در دماهای مختلف، فازهای الکتریکی، مغناطیسی و بلوری مختلفی وجود دارند. در این ترکیبات غالباً گذار فازهای عایق-فلز و پارامغناطیس - فرومغناطیس با هم رخ می‌دهند. چنین انطباقی ناشی از خواص ذاتی منگنایتها است و بر اثر عوامل خارجی مثل مرز دانه‌ها و یا ناخالصیهای بین دانه‌ای از بین می‌رود [۸-۱۱].

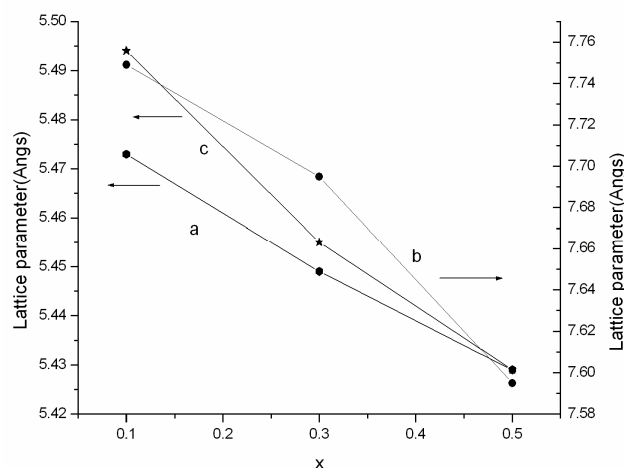
مطالعات نظری و تجربی نشان می‌دهد که در منگنایتها ناهمگنی‌های ذاتی مختلفی وجود دارد [۳]. این ناهمگنی‌ها به صورت فازهای الکتریکی و مغناطیسی مختلف جدا از هم هستند که در مقیاس میکروسکوپی با یکدیگر وجود دارند. مثلاً در فازهای پادفرومغناطیس و پارامغناطیس حوزه‌های کوچک فرومغناطیسی و در فاز فرومغناطیسی نواحی کوچک پارامغناطیسی وجود دارد [۱۳ و ۱۲]. خواص انتقالی منگنایتها به قطبش اسپینی بستگی زیادی دارد. این ویژگی، که ناشی از برهم‌کنش تبدیلی الکترونی لایه e_g با الکترونی لایه t_{2g} است، نقش بسیار مهمی در رسانش الکتریکی آنها دارد [۳ و ۱۴]. مطالعات مختلف نشان می‌دهد که خواص انتقالی منگنایتها در دماهای بالاتر از دمای کوری به صورت پولارونهای کوچک و در دماهای پایین‌تر از دمای کوری به صورت پولارونهای بزرگ است [۱۶ و ۱۵]. وجود دو نوع پولارون شبکه‌ای و مغناطیسی در منگنایتها پذیرفته شده است. نتایج نظری و تجربی نشان می‌دهد که به خاطر وجود یونهای Mn^{3+} اثر یان-تلر رخ می‌دهد و شبکه بلوری دچار واپیچش می‌شود. از برهم‌کنش الکترونها با فونونهای یان-تلر پولارونهای شبکه‌ای حاصل می‌شود. این پولارون در دماهای بالاتر و پایین‌تر از دمای کوری وجود دارد [۱۷]. مطالعات جدید نیز نشان می‌دهد که به دلیل وجود حوزه‌های کوچک فرومغناطیسی در فاز پادفرومغناطیس و وابسته بودن خواص انتقالی به قطبش اسپینی، حامل‌های بار در این حوزه‌ها گیر



(الف)

شکل ۱. نمودار پراش پرتو x منگنایت LCMO به ازای $x = 0.1$.

(ب)



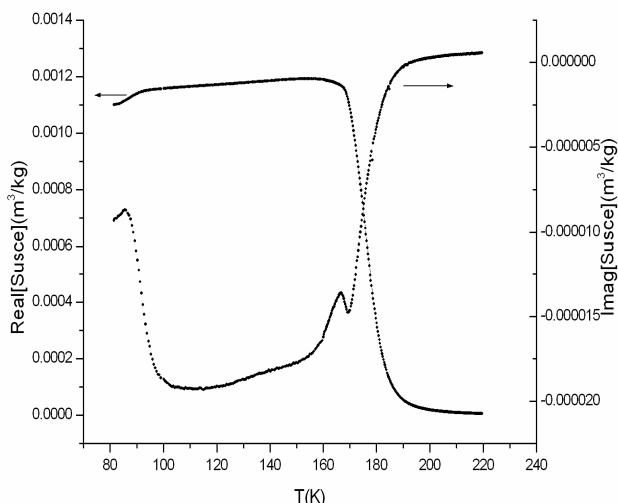
شکل ۲. ثابتهای شبکه منگنایت LCMO بر حسب مقدار آلیش کلسیم.

شکل ۳. الف) پذیرفتاری مغناطیسی AC منگنایت LCMO با $x = 0.1$ بر حسب دما که در میدان مغناطیسی $H = 50.0 A/m$ و بسامد $f = 111 Hz$ اندازه‌گیری شده است. ب) مقاومت الکتریکی بهنجار شده منگنایت LCMO به ازای $x = 0.1$ که با جریان مستقیم $I = 30 \mu A$ اندازه‌گیری شده است.

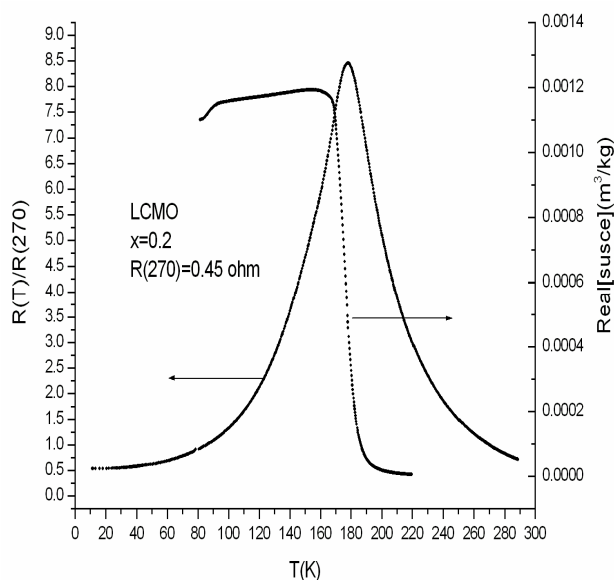
و پذیرفتاری مغناطیسی AC منگنایت LCMO نشان داده شده است. از منحنیهای مربوط به پذیرفتاری مغناطیسی دیده می‌شود که در تمام نمونه‌ها گذار فاز پارامغناطیس-فرومغناطیس رخ می‌دهد. از شکل (۳-ب) دیده می‌شود که منگنایت LCMO در $x = 0.1$ ، در تمام دماها عایق گونه رفتار می‌کند و با کاهش دما، مقاومت الکتریکی آن افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار آلیش از $x = 0.2$ تا $x = 0.5$ ، رفتار الکتریکی منگنایت

بلوری آن راست گوشه است. در شکل ۲ ثابتهای شبکه بر حسب مقدار آلیش کلسیم نشان داده شده‌اند. این نتایج با مقادیر گزارش شده مطابقت دارد [۱۹]. از این شکل دیده می‌شود که با افزایش مقدار آلیش، ثابتهای شبکه کاهش می‌یابند و ساختار بلوری به سمت چارگوشی پیش می‌رود. این موضوع معقول به نظر می‌رسد زیرا شعاع یونی Ca^{2+} از شعاع یونی La^{3+} کوچکتر است. با افزایش مقدار کلسیم، شعاع میانگین یونها کاهش می‌یابد، در نتیجه ابعاد یاخته بلوری نیز کاهش می‌یابد.

در شکلهای ۳ تا ۷ منحنیهای مقاومت الکتریکی بهنجار شده



(الف)



(ب)

شکل ۴. الف) منحنی پذیرفتاری مغناطیسی AC و ب) منحنی مقاومت الکتریکی بهنجار شده منگنایت LCMO به ازای $x = 0.2$ همراه با قسمت حقیقی منحنی پذیرفتاری AC آن بر حسب دما. پذیرفتاری مغناطیسی در میدان مغناطیسی $H = 500 A/m$ و بسامد $f = 111 Hz$ و مقاومت الکتریکی در جریان مستقیم $I = 10 mA$ اندازه‌گیری شده است.

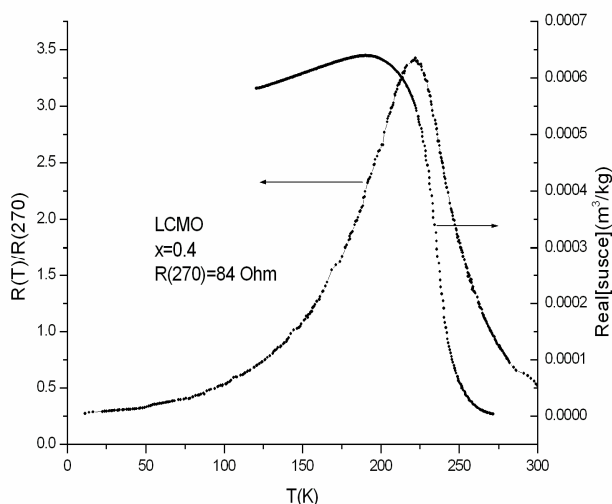
شامل می‌شود.

در شبکه بلوری منگنایتها، یونهای Mn^{3+} وجود دارند که

LCMO متفاوت از حالت $x = 0.1$ است. با کاهش دما مقاومت الکتریکی ابتدا افزایش و سپس به شدت کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار آلایش کلسیم، در این سیستم فاز فلزی القاء می‌شود [۳، ۸، ۲۰ و ۲۱]. همان طور که از شکل ۸ هم دیده می‌شود، در این بازه از آلایش، با افزایش مقدار آلایش، دمای گذار فاز عایق-فلز ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. این موضوع نیز با نتایج گزارش شده همخوانی دارد [۳ و ۲۰]. از شکل‌های ۴ تا ۶ دیده می‌شود که در آلایش‌های $x = 0.2, 0.3, 0.4$ دمای کوری نمونه‌ها تقریباً بر دمای گذار فاز عایق-فلز آنها منطبق است. از شکل‌های ۷ و ۸ دیده می‌شود که در آلایش $x = 0.5$ دمای کوری بر دمای گذار عایق-فلز منطبق نیست. در واقع رفتار منگنایت LCMO در آلایش $x = 0.5$ ناشناخته است و گزارش‌های ارائه شده برای آن با هم متفاوت هستند [۲۰].

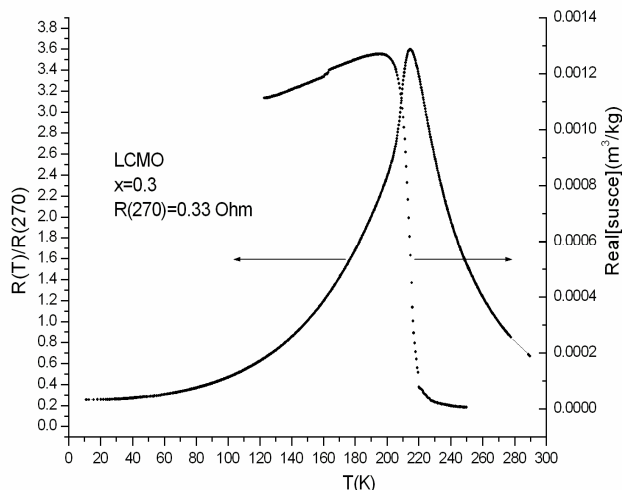
در شکل‌های ۳-الف، ۳-ب و ۴-الف دیده می‌شود که در دمای حدود $90 K$ تغییرات محسوسی در پذیرفتاری مغناطیسی AC و مقاومت الکتریکی منگنایت LCMO در $x = 0.1, 0.2$ دیده می‌شود. این تغییرات مربوط به گذار فاز الکتریکی از حالت بی‌نظم به حالت منظم شده بار الکتریکی می‌باشد. این حالت ناشی از اثر یان-تیلر و برهم‌کنش کولنی بلند برد بین حامل‌های بار است [۳، ۲۰، ۷ و ۲۴].

خصوصیات مشاهده شده در منگنایتها را می‌توان براساس مدل‌های نظری ارائه شده مثل مدل زرنر و مدل‌های دیگری که بر اساس آن هستند، تحلیل کرد. اما این مدلها نواقص زیادی دارند و بسیاری از خصوصیات مشاهده شده در منگنایتها را نمی‌توان با آنها توجیه کرد. در ادامه با یک پیشنهاد که بر اساس شواهد نظری و تجربی پذیرفته شده، بنا نهاده شده است. به طور کیفی به بررسی گذار فاز عایق-فلز و انطباق دمای آن بر دمای کوری می‌پردازیم [۲۰]. علاوه بر این، خصوصیات دیگری مثل پدیده CMR، جا به جایی دمای گذار در اثر اعمال میدان مغناطیسی، تغییر مقاومت ویژه الکتریکی و تغییر دمای گذار در اثر اعمال فشار را می‌توان با این پیشنهاد توجیه کرد و تحت شرایط خاصی نیز نتایج مربوط به مدل تبادل دوگانه زرنر را



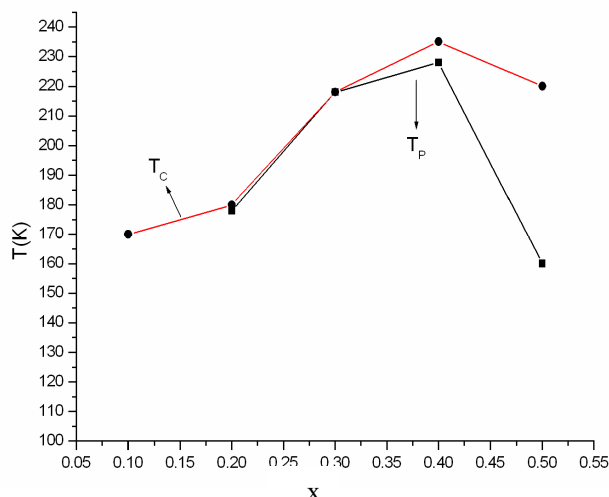
شکل ۶. مقاومت الکتریکی بهنجار شده منگنایت LCMO به ازای $x=0.4$ و قسمت حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی AC آن برحسب دما. پذیرفتاری مغناطیسی در میدان $H=50 A/m$ و بسامد $f=111 Hz$ و مقاومت الکتریکی در جریان مستقیم $I=30 \mu A$ اندازه‌گیری شده است.

فاز فرومغناطیسی، اعمال میدان مغناطیسی و برهم‌کنش اسپین-مدار در رقابت با اثر یان-تلا هستند [۲۲، ۲۹-۳۱]. این موضوع باتوجه به واپیچشهای موجود در شبکه بلوری که باعث عدم تقارن میدان الکتریکی بلوری و فرونشاندن نشدن اندازه حرکت زاویه‌ای مداری می‌شود، به خوبی توجیه پذیر است [۲۲ و ۲۹]. باتوجه به توضیحات داده شده می‌توان گذار فاز عایق-فلز و انطباق دمای آن بر دمای کوری را به این صورت توجیه کرد که در دماهای بالاتر از دمای گذار، وجود حوزه‌های کوچک فرومغناطیسی باعث گیر افتادن پولارونهای شبکه‌ای و تشکیل پولارونهای مرکب می‌شود. در دماهای خیلی بالاتر از دمای کوری، تعداد حوزه‌های کوچک فرومغناطیسی خیلی کم است. به همین خاطر چگالی پولارونهای مرکب نیز ناچیز است. در نتیجه مقاومت ویژه الکتریکی نیز کوچک است. با کاهش دما، تعداد حوزه‌های فرومغناطیسی به صورت بی‌نظم افزایش می‌یابد. در این صورت چگالی پولارونهای مرکب و مقاومت ویژه الکتریکی افزایش می‌یابد. با کاهش دما تا دمای کوری، این روند ادامه پیدا می‌کند. در دمای کوری و در دماهای پایین‌تر از آن، با تشکیل فاز فرومغناطیسی، حوزه‌های بی‌نظم از بین رفته



شکل ۵. مقاومت الکتریکی بهنجار شده و قسمت حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی AC منگنایت LCMO برحسب دما و به ازای $x=0.3$. پذیرفتاری مغناطیسی در میدان $H=50 A/m$ و بسامد $f=111 Hz$ و مقاومت الکتریکی در جریان مستقیم $I=10 mA$ اندازه‌گیری شده است.

لایه eg آنها دارای تبهگنی دوگانه است. این موضوع باعث می‌شود تا شبکه بلوری به خاطر اثر یان-تلا دچار واپیچش شود. علاوه بر این، عدم انطباق شعاع یونی کاتیونهای جانشین شده در شبکه بلوری باعث واپیچش شبکه بلوری می‌شود. در این شرایط برهم‌کنش حاملهای بار با فونونهای یان-تلا منجر به تشکیل پولارونهای شبکه‌ای می‌شود [۳، ۲۰، ۲۲ و ۲۳]. رسانش الکتریکی منگنایتها به قطبش اسپینی حاملهای بار وابسته است. در دماهای بالاتر از دمای گذار و در فاز پارامغناطیس، وجود حوزه‌های کوچک فرومغناطیسی در مقیاس نانومتری و وابسته بودن رسانش الکتریکی به قطبش اسپینی حاملهای بار، باعث جایگزیده شدن حاملهای بار و تشکیل پولارونهای مغناطیسی می‌شود [۳، ۲۰ و ۲۶-۲۹]. پولارونهای شبکه‌ای و مغناطیسی تقریباً متحرک در نظر گرفته می‌شوند. هنگامی که این دو مکانیسم تشکیل پولارون با یکدیگر بر یک حامل بار اعمال شوند، پولارونی تشکیل می‌شود که آن را پولارون مرکب می‌نامیم. چون تحرک پذیری این پولارون خیلی کوچکتر از تحرک پذیری پولارونهای شبکه‌ای و مغناطیسی است، می‌توان آن را تقریباً غیر متحرک در نظر گرفت. علاوه بر این، تشکیل



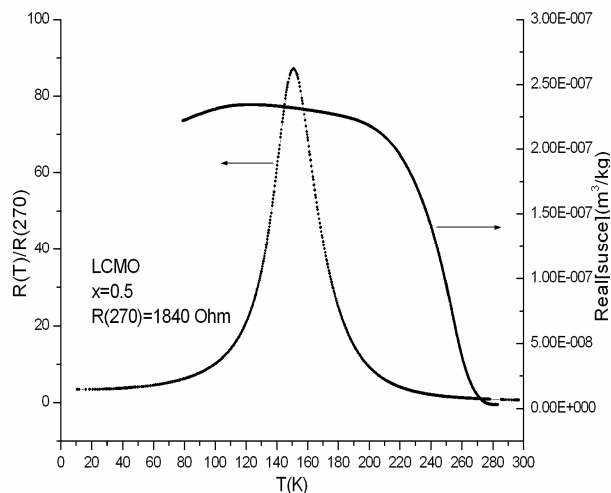
شکل ۸. دمای گذار عایق- فلز و دمای کوری منگنایت LCMO بر حسب مقدار آلیش کلسیم.

در مرزخانه‌ها پولارونهای مرکب به راحتی تجزیه نمی‌شوند. هنگامی که دما پایین آورده می‌شود، بی‌نظمی اسپینی کاهش می‌یابد و پولارونهای مرکب می‌توانند تجزیه شوند. به همین خاطر گذار فاز عایق- فلز در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد. این موضوع در شکل (۸) دیده می‌شود.

در آلیشهای کوچکتر از $x=0.2$ ، عدم انطباق شعاع یونی کاتیونهای جانشین شده در شبکه بلوری وقوی بودن اثر یان- تله، به خاطر وجود یونهای تبهگن Mn^{3+} ، باعث افزایش برهم‌کنش الکترون- فونون می‌شود. این موضوع باعث می‌شود تا در آلیشهای کوچک گذار فاز عایق- فلز رخ ندهد [۳۲].

تقدیر و تشکر

از حمایت‌های بی‌دریغ آقای دکتر حسین پور و از همکاری آقایان دکتر سلامتی، دکتر کاملی و حسین احمدوند تشکر می‌نمائیم.



شکل ۷. مقاومت الکتریکی بهنجار شده منگنایت LCMO به ازای $x=0.5$ و قسمت حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی AC آن بر حسب دما. پذیرفتاری مغناطیسی در میدان $H=50 A/m$ و بسامد $f=111 Hz$ و مقاومت الکتریکی در جریان مستقیم $I=30 \mu A$ اندازه‌گیری شده است.

و پولارونهای غیر متحرک مرکب به پولارونهای متحرک شبکه‌ای تبدیل می‌شوند. علاوه بر این، تشکیل فاز فرومغناطیسی باعث تضعیف اثر یان- تله و تبدیل پولارونهای یان- تله به حامل‌های بارتقیریباً آزاد می‌شود. این عوامل باعث می‌شوند تا مقاومت الکتریکی در دمای کوری و در دماهای پایین‌تر از آن به شدت کاهش یابد. به عبارت دیگر گذار فاز عایق- فلز در دمای کوری رخ دهد که این موضوع در شکل‌های ۴ تا ۶ به خوبی دیده می‌شود.

در نمونه‌های بس بلور عوامل مختلفی مثل مرزخانه‌ها و یا ناخالصیهای بین دانه‌ای (هنگامی که اثر آنها چشمگیر باشد)، باعث می‌شوند تا دمای گذار فاز عایق- فلز بر دمای کوری منطبق نشود و این گذار در دمای پایین‌تری نسبت به دمای کوری رخ دهد. این موضوع را می‌توان به این صورت توضیح داد که در مرزخانه‌ها به دلیل کامل نبودن ساختار بلوری، حتی در فاز فرومغناطیسی، بی‌نظمی اسپینی وجود دارد. به همین دلیل

مراجع

18. H Meskine and S Satpathy, *J Phys.:Condens. Matter*, **17** (2005) 1889.
19. Y B Zhang, S Li, P Hing, C Q Sun, W Gaom and S X Dou, *Solid State Commun.*, **120** (2001) 107.
20. E Dagotto, T Hotta and A Moreo, *Phys. Reports* **344** (2001) 1.
21. M B Salamon and M Jaime, *Rev. Modn. Phys.* **73** (2001) 583.
22. J B Goodenough, *Rep. Prog. Phys.* **67** (2004) 1915.
23. C N R, Rao and B Raveau "Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxide", world scientific (1998).
24. C N R Rao, A Arulraj, A K Cheetham and B Raveau., *J.phys.: Condens Matter.* **12** (2000) R 83.
۲۵. ع. ب رستم نژادی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان (۱۳۸۳).
26. M Viret, L Ranno and J M D Coey, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 8067.
27. J M D Coey, M Viret and L Ranno, *Phys. Rev.Lett.*, **75** (1995) 3910.
28. Y Sun, X Xu and Y Zhang, *J.Phys.: Condens. Matter.* **12** (2000) 10475.
29. J B Goodenough, "Magnetism and the chemical bond", Interscience publishers, New York, (1963).
30. F S Ham, *Phy. Rev.* **138** A (1965) 1727.
31. T Hotta, A L Malvezi and E Dagotto, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 9432.
۳۲. ع. ب رستم نژادی، م. صفا و ح. احمدوند، مجموعه مقالات کنفرانس فیزیک ایران، (۱۳۸۳) ۱۵۱.
1. G H Jonker and H van Santen, *physica* **16** (1950) 337.
2. C Zener, *Phys. Rev.* **100** (1951) 403.
3. E Dagotto, "Nanoscale phase separation and colossal Magnetoresistance", Springer-verlag (2003).
4. D Kumar, R K Singh and C B Lee, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13666.
5. A M Haghiri-Gosnet and J P Renard, *J.Phys.D: Appl.Phys.* **36** (2003) R 127.
6. M H Phan, et al., **258-259** (2003) 309.
7. G Li, et al., *Chem. Phys.* **75** (2002) 101.
8. A Urushibara, et al., *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 14103; W Prellier and B Mercey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 172.
9. Z C Xia, et al., *J Phys. D: Appl. Phys.* **35**, (2002) 177.
10. S K Hasanain, M Nadeem, Wiqar Hussain Shah, M J Akhtar and M M Hasan, *J phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 9007.
11. Yun-Hui Huang, et al., *J.Solid state. Chem.* **174**, (2003) 257.
12. J J Neumeier and J L Cohn, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14319.
13. G Li, H D Zhou, S J Feng, X J Fan and X G Li, *J Appl.phys.*, **92** (2002) 1406.
14. Y Jiang, S L Yuan, J F Hu and L Liu, *Appl. Phys Lett.*, **79** (2001) 3470.
15. J S Zhou J B Goodenough, A Asamitsu and Y Tokura, *Phys.Rev.Lett.*, **79** (1997) 3234.
16. V Cataudella, G De Filippis and G Iadonisi, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 052406.
17. A J Millis, P B Littlewood and B I shraiman, *Phys. Rev. lett.* **74** (1995) 5144.