

Mn Ti
La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃

(دریافت مقاله: ۱۳۸۷/۱۰/۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۸/۱۱/۱۰)



SPH

توجیه می‌کند. برهم‌کنش تبادل دوگانه در منگنیت‌هایی صورت می‌گیرد که به‌طور هم‌زمان شامل یون‌های Mn⁴⁺ Mn³⁺ باشند. مدلی که زئر ارائه داد به این صورت بود: در پیوند Mn⁴⁺ - O²⁻ - Mn³⁺ ابتدا یک الکترون از تراز ۲p اکسیژن به تراز e_g یون Mn⁴⁺ جهش می‌کند و هم‌زمان با این جهش یک الکترون از تراز e_g یون Mn³⁺ به جای خالی در تراز ۲p اکسیژن انتقال می‌یابد و پیوند به صورت Mn⁴⁺ - O²⁻ - Mn³⁺ در می‌آید. در این مدل دو شرط اصلی برای انتقال الکترون وجود دارد:

- جفت شدگی هوند در یک اتم قوی است لذا تنها پیکربندی ممکن برای سیستم زمانی صورت می‌گیرد که اسپین حامل‌های بار موازی با اسپین یون موضعی باشد.
- جهت اسپین حامل‌های بار هنگام حرکت از یک اتم به اتم

در سال‌های اخیر علاقه زیادی به منگنیت‌ها به دلیل کاربردی که برای آنها وجود دارد، به وجود آمده است [۱-۳]. منگنیت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با فرمول عمومی A_{1-x}B_xMnO₃ هستند که در آن A یک عنصر سه ظرفیتی از سری عناصر خاکی مانند La، Pr، Nd و B یک عنصر دو ظرفیتی از عناصر قلبی‌یی خاکی مانند Ca، Sr، Ba است. اولین مطالعات تجربی بر روی خواص فیزیکی این مواد در سال ۱۹۵۰ توسط جانکر و ون سانتن انجام شد [۴]. اولین مدل نظری در مورد این ترکیبات موسوم به مدل تبادل دوگانه در سال ۱۹۵۱ توسط زئر ارائه شد [۵]. با استفاده از این مدل می‌توان فاز فرومغناطیسی مشاهده شده در منگنیت‌ها را توجیه کرد. علاوه بر این، مدل تبادل دوگانه سازوکار رسانندگی الکتریکی ترکیبات منگنیت را نیز

نمونه‌ها و تعیین اندازه دانه‌ها از دستگاه SEM مدل XL۳۰ ساخت شرکت فیلیپس استفاده گردید. اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به روش معمول چهار میله‌ای و توسط دستگاه یخچال مدار بسته ساخت شرکت لی بولد (Leybold) انجام شد.

برای تعیین نوع ساختار بلوری نمونه‌ها و محاسبه ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد و مقایسه آنها برای نمونه‌های دما بالا و دما پایین از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شد. نمودار XRD نمونه‌های دما بالا و نمونه‌های دما پایین در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند.

با استفاده از منحنی‌های پراش پرتو ایکس مشخص شد که تمامی نمونه‌ها ساختاری با جوه لوزی در گروه فضایی $R\bar{3}C$ دارند و آلایش تأثیر چندانی روی ساختار نمونه‌ها نداشته و فقط مکان قله‌ها را تغییر داده است. این تغییرات برای نمونه‌های دما بالا منظم بوده و قله‌ها به سمت زاویه‌های پایین جابه‌جا شده‌اند، در صورتی که برای نمونه‌های دما پایین تغییرات نامنظم است. تغییر مکان قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس بیانگر تغییر ثابت‌های شبکه است. برای تعیین شماره صفحات (hkl) از مقالاتی که روی ترکیبات مشابه انجام شده و ساختار مشابهی با نمونه‌های ما داشتند استفاده شد [۹]. نمودارهای XRD همه نمونه‌ها کاملاً واضح بوده و تقریباً هیچ گونه قله اضافی که نشان دهنده ناخالصی باشد وجود ندارد. برای به‌دست آوردن ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد، از شماره صفحات در سیستم شش گوشه و روابط زیر استفاده شد:

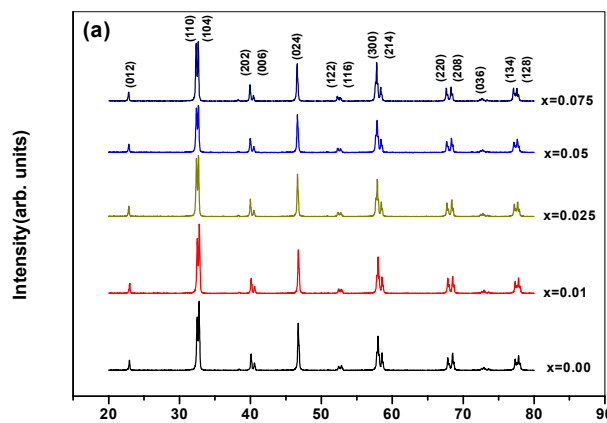
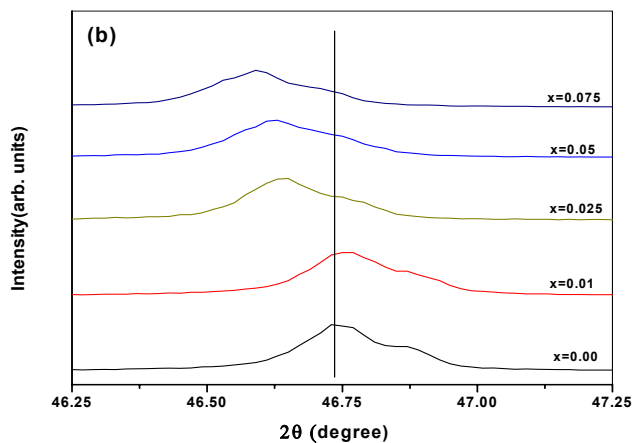
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$V = \frac{1}{3} a^2 c \quad (2)$$

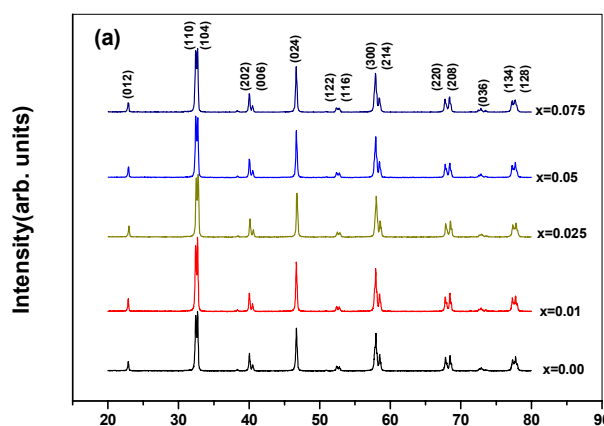
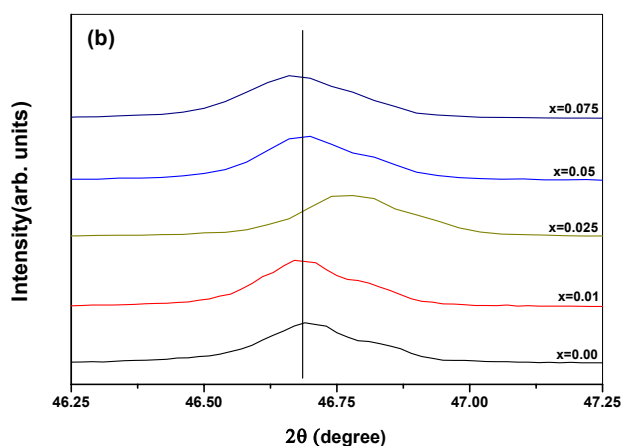
برای اینکه مقادیر a ، c و V از دقت بالایی برخوردار باشند برای چند قله روابط فوق را محاسبه و در نهایت از مقادیر به‌دست آمده برای ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد میانگین‌گیری کردیم.

مجاور تغییر نمی‌کند. بنابراین جهش زمانی صورت می‌گیرد که اتم‌های مجاور اسپین هم جهت داشته باشند. یعنی سیستم در فاز فرومغناطیسی باشد. بدین ترتیب رفتار رسانشی و مغناطیسی توجیه می‌شود. جانشینی عناصر مختلف در جایگاه منگنز باعث ایجاد تغییرات مهمی در خصوصیات مختلف منگنایت‌ها می‌شود. تغییر مقادیر مقاومت الکتریکی، پذیرفتاری مغناطیسی، مغناطش، ثابت‌های شبکه بلوری، تغییر نوع فاز مغناطیسی و الکتریکی و تغییر دمای گذار عایق-فلز و دمای کوری یا نیل از جمله مواردی است که با توجه به نوع ترکیب و عنصر آلایش شده و میزان آلایش ممکن است رخ دهند [۶-۷-۸]. این تغییرات و به تبع آن خصوصیات جالب و جدیدی که در اثر آلایش ایجاد می‌شوند دانشمندان و محققان را بر آن داشته که عناصر مختلف با ظرفیت‌های متعدد را در جایگاه منگنز جایگزین کنند. علاوه بر این، شرایط ساخت ترکیبات نیز ممکن است خصوصیات مختلف آنها را تغییر دهد. یکی از موضوعاتی که ممکن است مورد توجه باشد، بررسی تأثیر تغییر شرایط ساخت روی جانشینی عناصر مختلف در جایگاه منگنز است.

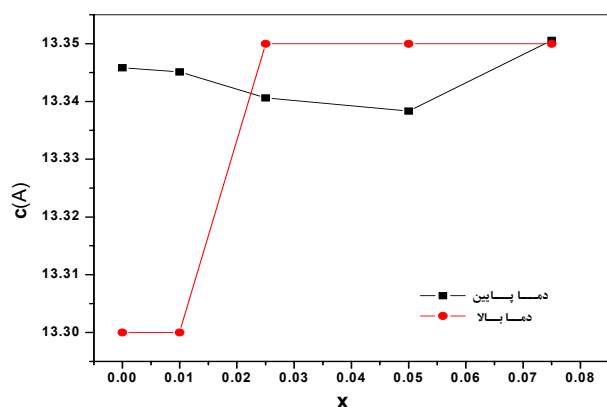
نمونه‌های $(La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Ti_xO_3)$ ($0 \leq x \leq 0.75$) به روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شدند. شرایط ساخت نمونه‌ها به این صورت بود که بعد از توزین مواد اولیه (La_2O_3 ، MnO_2 ، $SrCO_3$ و TiO_2) و آسیاب کردن، پودر حاصل در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد تکلیس شد. در مرحله بعد نمونه‌ها به دو قسمت تقسیم شدند و پس از قرص کردن، یک سری از آنها به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و سری دیگر به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد کلوخه سازی و به ترتیب نمونه‌های دما پایین و دما بالا نامیده شدند. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتوهای تکفام لامپ مسی (با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم) مدل XPERT ساخت شرکت فیلیپس انجام شد. برای عکس برداری از



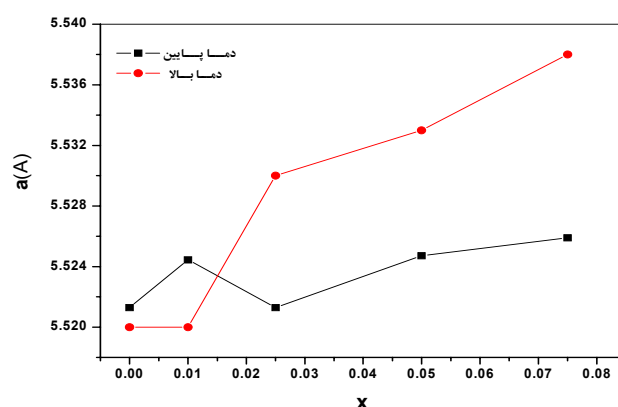
شکل ۱. نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌های دما بالا (a). جابه‌جایی منظم قله‌ها کاملاً مشخص است (b).



شکل ۲. نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌های دما پایین (a). جابه‌جایی نامنظم قله‌ها (b).



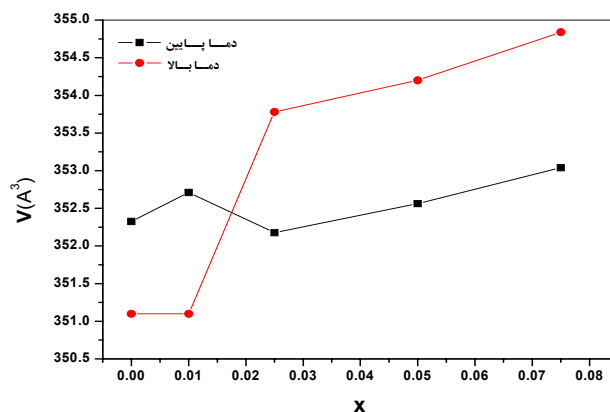
شکل ۴. نمودار پارامتر c نمونه‌ها بر حسب آرایش.



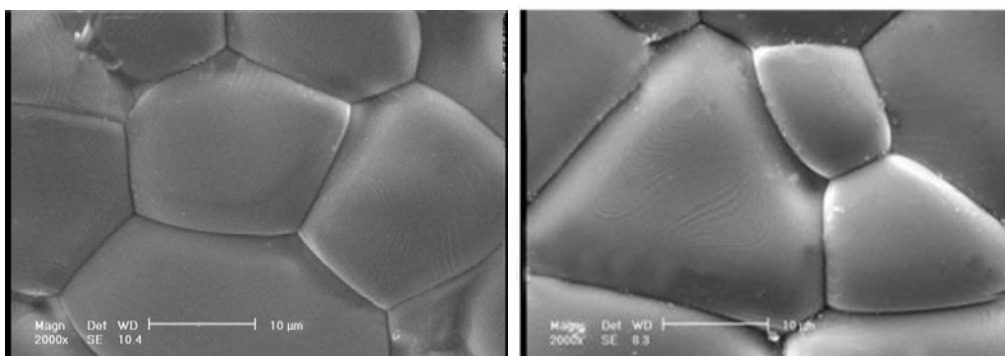
شکل ۳. نمودار پارامتر a نمونه‌ها بر حسب آرایش.

به دست آمده ملاحظه می‌شود که در نمونه‌های دما بالا با افزایش میزان آرایش، ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد، در حالی که در نمونه‌های دما پایین تغییرات خیلی کم است.

به منظور مشاهده بهتر تغییرات، در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد نمونه‌های هر دو سری بر حسب میزان آرایش نشان داده شده است. با توجه به مقادیر



شکل ۵. نمودار حجم سلول واحد نمونه‌ها بر حسب آلیش.



شکل ۶. عکس SEM نمونه $x=0.00$ (سمت چپ) و $x=0.075$ (سمت راست) دما بالا.

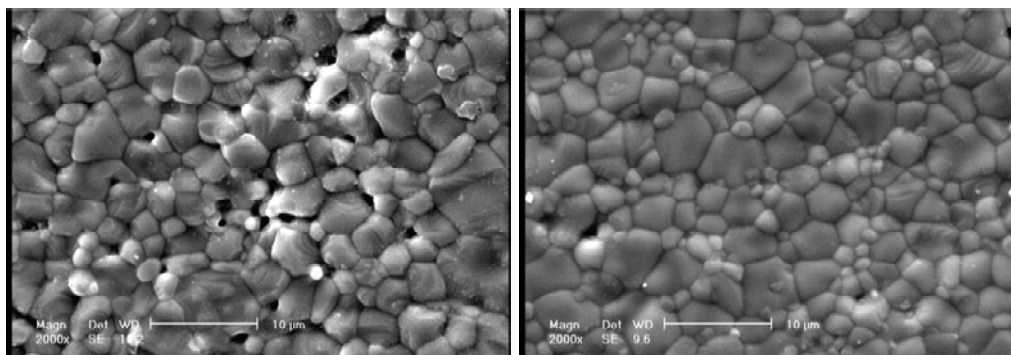
می‌رسد که برای این نمونه‌ها یون‌های Ti^{4+} به‌طور کاتوره‌ای در محل یون‌های Mn^{3+} و Mn^{2+} قرار می‌گیرد و لذا به‌طور میانگین پارامترهای شبکه تقریباً ثابت می‌مانند. ولی در نمونه‌های دما بالا که همگن‌ترند یون‌های Ti^{4+} در جایگاه یون‌های Mn^{2+} می‌نشینند. این رفتار در نمونه‌های آلیش شده با Fe نیز مشاهده شده است [۱۰]. تفاوت در جانشینی یون Ti^{4+} در جایگاه یون‌های منگنز نمونه‌های دما بالا و دما پایین باعث ایجاد تفاوت در دیگر خصوصیات آنها می‌شود که به تفصیل راجع به آنها بحث خواهد شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) وسیله‌ای برای عکس برداری از سطح اجسام است. با این وسیله می‌توان اجزای تشکیل دهنده سطح جسم را مشاهده کرد. در این تحقیق عکس‌هایی در ابعاد چند میکرومتر از سطح نمونه‌های $x=0.00$ و $x=0.075$ هر دو سری گرفته شد. با مقایسه عکس‌های SEM نمونه‌های دما بالا (شکل ۶) و نمونه‌های دما پایین (شکل ۷) به وضوح می‌بینیم که دانه‌های نمونه‌های دما بالا بسیار بزرگتر از

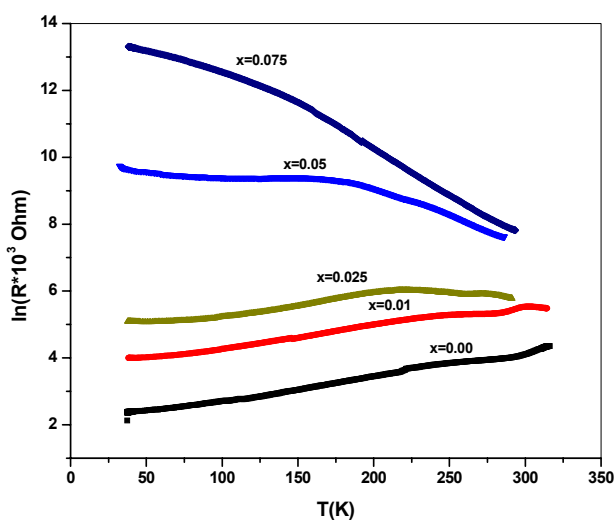
به نظر می‌رسد رفتار مشاهده شده در این نمودارها را بتوان به صورت زیر توجیه کرد:

عنصر تیتانیوم به صورت یون Ti^{4+} در ترکیبات وارد می‌شود. اندازه شعاع یونی Ti^{4+} برابر (0.605 \AA) است. این مقدار مابین شعاع یونی Mn^{3+} (0.645 \AA) و Mn^{2+} (0.530 \AA) قرار دارد. در صورتی که Ti^{4+} به‌طور کامل در جایگاه Mn^{2+} قرار گیرد که یون‌های منگنز با یون‌های بزرگتری جانشین می‌شوند. لذا افزایش ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد در این حالت دور از انتظار نیست. بنابراین برای نمونه‌های دما بالا یون‌های Ti^{4+} به‌طور عمده در جایگاه‌های Mn^{2+} می‌نشینند و باعث افزایش مقادیر a، c و v می‌شوند.

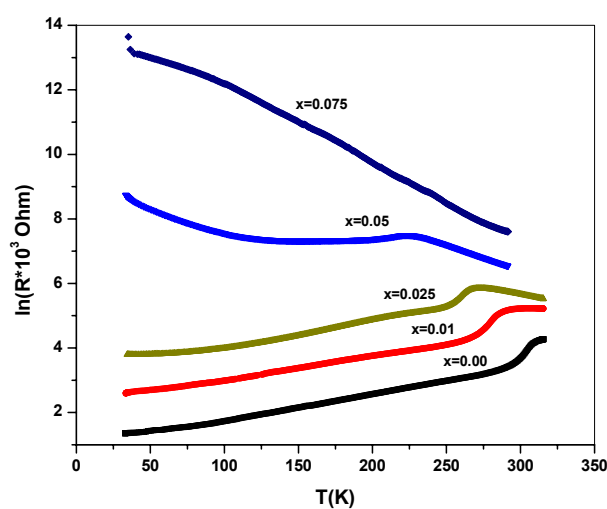
حال اگر یون Ti^{4+} در جایگاه یون بزرگتر Mn^{3+} بنشیند، در این صورت انتظار می‌رود که ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد با افزایش میزان آلیش کاهش یابند. برای نمونه‌های دما پایین مقادیر مشاهده شده با افزایش میزان آلیش تغییر چندانی ندارند. به نظر



شکل ۷. عکس SEM نمونه $x=0.00$ (سمت چپ) و $x=0.075$ (سمت راست) دما پایین.



شکل ۹. نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما پایین بر حسب دما.



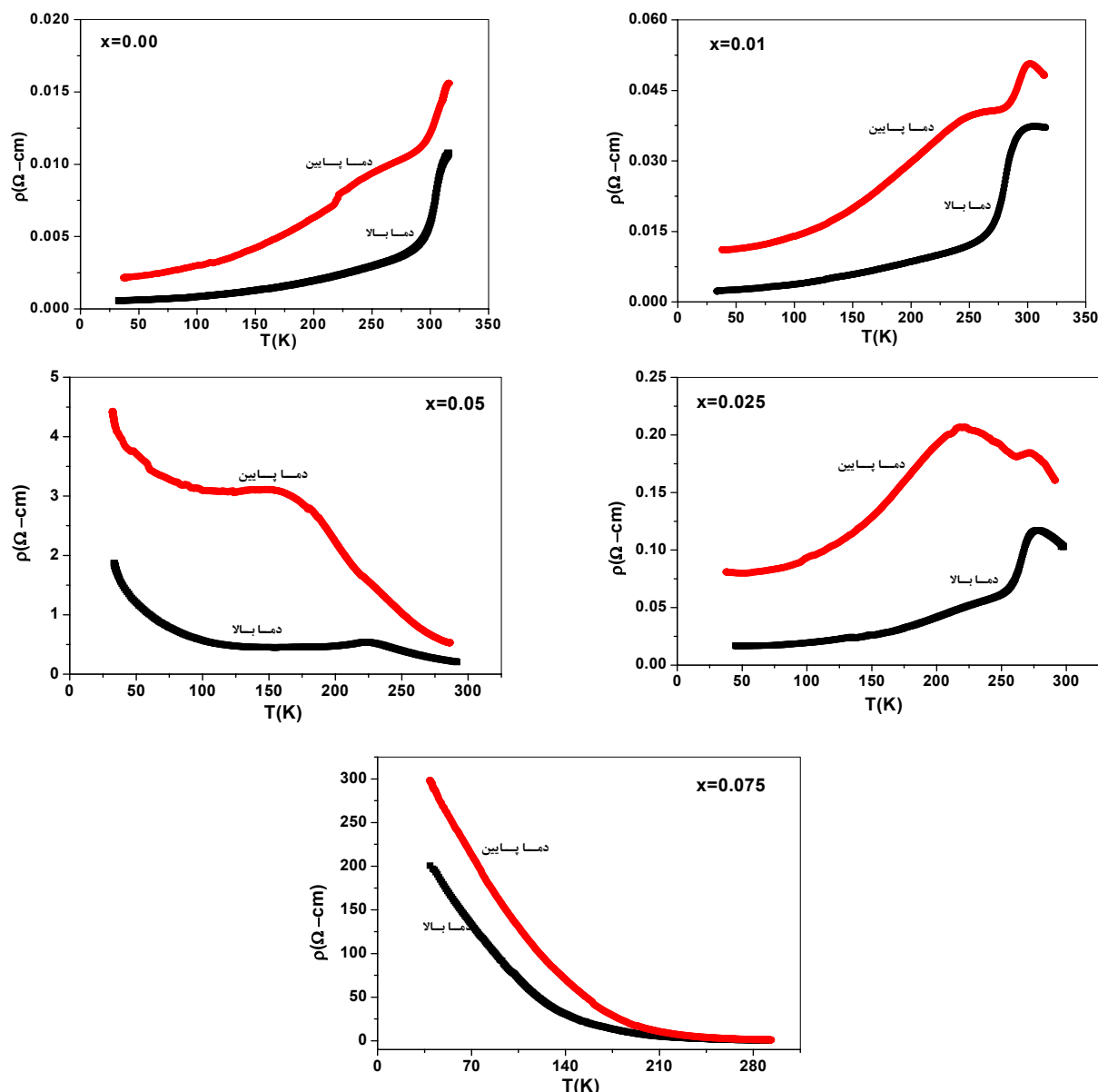
شکل ۸. نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما بالا بر حسب دما.

نمونه‌ها با افزایش میزان آلیش، تضعیف فرآیند تبادل دوگانه در اثر وارد کردن یون Ti^{4+} در سیستم است. همان‌طور که قبلاً گفته شد فرآیند تبادل دوگانه علاوه بر ایجاد فاز فرورمغناطیسی در این ترکیبات، نقش رسانندگی الکتریکی را نیز بر عهده دارد.

اگر یون Ti^{4+} در محل یون Mn^{4+} جایگزین شود در این صورت پیوندهای $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ شکسته و پیوندهایی نظیر $Mn^{3+}-O-Ti^{4+}$ تشکیل می‌شود. در این پیوند الکترون e_g یون Mn^{3+} نمی‌تواند جهش کند زیرا تراز آخر یون Ti^{4+} نیمه پر است و در مینیمم انرژی خود قرار دارد و حاضر به پذیرش الکترون اضافی نیست. اگر یون Ti^{4+} در محل یون Mn^{3+} جایگزین شود در این صورت پیوندهای $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ شکسته و پیوندهایی نظیر $Mn^{2+}-O-Ti^{4+}$ تشکیل می‌شود. در این پیوندها تمامی الکترون‌ها جایگزیده‌اند و جهش الکترون

دانه‌های نمونه‌های دما پایین هستند. دلیل بزرگ بودن دانه‌های نمونه‌های دما بالا نسبت به نمونه‌های دما پایین افزایش دمای کلوخه سازی و حرکت دیواره‌های مرز دانه‌ها است. به ظاهر تغییر میزان تیتانیوم در این محدوده از آلیش تأثیر چندانی در اندازه دانه‌های دو سری نداشته است.

شکل‌های ۸ و ۹ نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما بالا و دما پایین را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در هر دو سری از نمونه‌ها با افزایش میزان آلیش یون Ti^{4+} در ترکیب، مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد. با جانشینی یون تیتانیوم در جایگاه یون‌های Mn^{3+} (در ترکیبات دما پایین) تعداد حامل‌های بار کاهش می‌یابد. گرچه در نمونه‌های دما بالا به دلیل جانشینی یون Ti^{4+} در جایگاه یون‌های Mn^{4+} تعداد حامل‌ها تغییر نمی‌کند، دلیل اصلی افزایش مقاومت الکتریکی

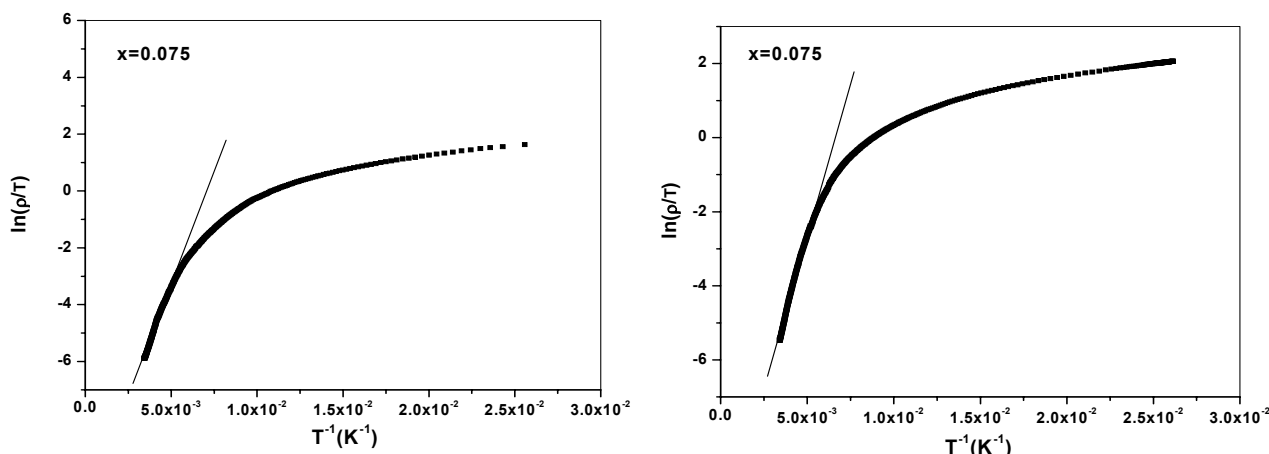


شکل ۱۰. مقایسه نمودار مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما بالا و دما پایین.

رسم کردیم (شکل ۱۰). همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما پایین بیشتر از نمونه‌های دما بالا است. در ضمن در نمونه‌های دما پایین علاوه بر قله اول که مربوط به دمای گذار عایق-فلز سیستم است، یک قله دیگر در دماهای پایین‌تر وجود دارد که در نمونه‌های دما بالا مشاهده نمی‌شود. قله دوم مشاهده شده در نمونه‌های دما پایین ناشی از مقاومت مرز دانه‌ای در این ترکیبات است. این پدیده را می‌توان با مدل ژانگ توجیه کرد [۱۱]. همان‌گونه که در تصاویر SEM

صورت نمی‌گیرد. بنابراین رسانندگی الکتریکی سیستم کاهش می‌یابد. با توجه به نمودارهای مقاومت الکتریکی نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که در هر دو سری برای آلیاژهای $x \leq 0.05$ گذار عایق-فلز رخ می‌دهد. در نمونه‌های 0.075 رسانندگی آنقدر تضعیف شده که سیستم در کل بازه دمایی اندازه‌گیری شده رفتاری عایق گونه از خود نشان می‌دهد.

برای مقایسه مقاومت الکتریکی نمونه‌های دو سری، نمودارهای نمونه‌های آلیاژ شده با درصد یکسان را با هم



شکل ۱۱. برازش نمودار مقاومت الکتریکی نمونه ۰/۰۷۵ دما بالا (سمت چپ) و دما پایین (سمت راست) با مدل SPH.

معمولاً از مدل SPH (Small Polaron Hopping) برای تطبیق نمودارهای مقاومت الکتریکی در بالای دمای گذار عایق-فلز استفاده می‌شود [۱۲]. طبق این مدل رابطه میان مقاومت الکتریکی و دما با معادله زیر داده می‌شود:

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right), \quad (3)$$

که در آن ρ_0 ثابت تناسب، k_B ثابت بولتزمن و E_p انرژی فعال سازی پولارون است. با رسم منحنی $\ln \frac{\rho}{T}$ بر حسب $\frac{1}{T}$ و انتخاب قسمت خطی نمودارها، مقادیر E_p و ρ_0 را برای نمونه‌های $x=0/075$ ، $x=0/05$ و $x=0/025$ دما بالا و دما پایین به دست آمد (جدول ۱). نتایج حاصل، مطابقت خوبی با نتایج به دست آمده برای ترکیب $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ دارند [۱۴]. برای مثال منحنی برازش شده با مدل SPH نمونه $x=0/075$ هر دو سری در شکل ۱۱ آورده شده است.

همان‌طور که از جدول ۱ ملاحظه می‌شود، با افزایش میزان آلیش Ti در جایگاه منگنز، انرژی فعال سازی پولارونی افزایش می‌یابد. با آلیش یون‌های Ti^{4+} در ترکیب، پهنای نوار رسانش کم می‌شود و با کاهش پهنای نوار رسانش، مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش میزان آلیش، برهم‌کنش الکترون-فونون در سیستم تقویت می‌شود که این پدیده نیز متضمن کاهش پهنای نوار رسانش و افزایش انرژی فعال سازی پولارونی است [۱۳].

مشاهده کردیم اندازه دانه‌ها در نمونه‌های دما پایین بسیار کوچکتر از اندازه دانه‌ها در نمونه‌های دما بالا است. بنابراین با کوچک شدن دانه‌ها مرز بین دانه‌ای افزایش می‌یابد و به تبع آن مقاومت بین دانه‌ای افزایش می‌یابد و یک قله اضافی در دماهای پایین‌تر از دمای گذار عایق-فلز این نمونه‌ها به وجود می‌آید که مربوط به تونل زنی اسپینی در مرز دانه‌ها و بی‌نظمی‌های موجود در بین دانه‌ها است. مرز دانه‌ها به دلایل مختلفی از جمله نواقص شبکه، کمبود اکسیژن و... بی‌نظم بوده و مقاومت ناحیه سطحی بالا است. افزایش مقاومت مرزدانه‌ای باعث افزایش مقاومت کل نمونه نیز می‌شود. لذا مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما پایین بزرگتر از مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما بالا است.

با افزایش دمای کلوخه سازی اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر شده و مقاومت بین دانه‌ای کاهش می‌یابد. به طوری که در نمونه‌های دما بالا قله دوم دیده نمی‌شود. علاوه بر این، ناهمگنی مربوط به جانشینی یون Ti^{4+} در جایگاه یون‌های منگنز نیز می‌تواند عامل بزرگ‌تر بودن مقاومت الکتریکی نمونه‌های دما پایین نسبت به نمونه‌های دما بالا باشد. چنانچه گفته شد در نمونه‌های دما بالا یون Ti^{4+} به طور همگن در جایگاه یون‌های Mn^{4+} می‌نشیند در حالی که در نمونه‌های دما پایین به طور کاتوره‌ای در جایگاه یون‌های Mn^{3+} و Mn^{4+} جانشین می‌شود لذا نمونه‌های دما پایین از همگنی پایین تری نسبت به نمونه‌های دما بالا برخوردارند و مقاومت الکتریکی آنها بیشتر است.

جدول ۱. مقادیر ρ_{α} و E_p نمونه های دما بالا و دما پایین با استفاده از مدل SPH.

x	$\rho_{\alpha}(\Omega\text{cm K}^{-1})$ (دما بالا)	$\rho_{\alpha}(\Omega\text{cm K}^{-1})$ (دما پایین)	$E_p(\text{meV})$ (دما بالا)	$E_p(\text{meV})$ (دما پایین)	بازه دمایی (دما پایین)	بازه دمایی (دما بالا)	$\chi^2(\%)$ (دما پایین)	$\chi^2(\%)$ (دما بالا)
۰/۰۲۵	$7/58 \times 10^{-6}$	$9/96 \times 10^{-6}$	۹۴/۰۱	۱۰۰/۸۶	۲۸۲-۲۹۱	۲۸۱-۳۱۵	۰/۹۸	۰/۶۳
۰/۰۵۰	$6/83 \times 10^{-6}$	$7/85 \times 10^{-6}$	۱۱۷/۴۱	۱۳۴/۶۶	۲۳۴-۲۸۵	۲۳۶-۲۹۱	۱/۵۵	۱/۷۱
۰/۰۷۵	$4/87 \times 10^{-6}$	$5/05 \times 10^{-6}$	۱۵۸/۶۷	۱۷۰/۵۰	۲۲۵-۲۹۲	۲۲۵-۲۹۱	۲/۱۶	۲/۲۴

باعث تضعیف برهم کش تبادلی دوگانه می شود و دمای گذار عایق- فلز کاهش و مقاومت الکتریکی افزایش می یابد. تغییر شرایط ساخت نمونه ها روی خصوصیات مختلف آنها تأثیر می گذارد. با افزایش دمای کلوخه سازی، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و اندازه دانه ها افزایش می یابد. مقاومت الکتریکی نمونه های دما بالا کمتر از نمونه های دما پایین است که دلیل آن رشد دانه ها و کاهش مقاومت بین دانه های در اثر افزایش دمای کلوخه سازی و جانمایی همگن تر یون Ti^{4+} در جایگاه یون Mn^{4+} نسبت به نمونه های دما پایین است. برآزش نمودار مقاومت الکتریکی نمونه های $x=0/025$ و $x=0/05$ ، $x=0/075$ هر دو سری با مدل SPH نشان داد که با افزایش میزان آلایش، انرژی فعال سازی پولارونی افزایش می یابد.

همچنین ملاحظه می شود که انرژی فعال سازی پولارونی برای نمونه های دما بالا کمتر از نمونه های دما پایین است. همان طور که قبلاً اشاره شد، در نمونه های دما بالا یون های Ti^{4+} به طور همگن در جایگاه یون های Mn^{4+} جایگزین می شوند اما در نمونه های دما پایین به طور تصادفی در جایگاه یون های Mn^{4+} و Mn^{3+} توزیع می شوند. جانمایی یون های Ti^{4+} در جایگاه یون های Mn^{3+} بیانگر کاهش بیشتر تعداد الکترون های رسانش در نمونه های دما پایین، افزایش انرژی فعال سازی پولارونی و افزایش مقاومت الکتریکی این نمونه ها است.

نتایج این تحقیق نشان می دهد که با افزایش میزان آلایش یون Ti^{4+} در ترکیبات $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0/075$)

8. M Pekala, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **306** (2006) 181-190.
9. D N H Nam, et al., *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 184430-184436.
10. D Shekhar, et al., *Phys. B*, **72** (2005) 54426-54433.
11. N Zhang, et al., *Phys. B*, **56** (1997) 8138-8142.
12. G Venkataiah, P J Venugopal Reddy, *Solid State Com*, **136** (2005) 114-119.
13. M S Kim, et al, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 014433-014440.
14. V Sen, et al., *Solid State Com*, **145** (2008) 86-90.

1. P Kameli, H Salamati, P Hakimi, *Journal of Alloys and Compounds*, **463** (2008)18-24.
2. E Dagotto, et al., *Physics Reports*, **344** (2001) 1-153.
3. P K Siwach, et al., *J. Phys. Condens. Matter.*, **20** (2008) 273201-273244.
4. J B Goodenough, *Phys. Rev.* **100** (1955) 564-573.
5. C Zener, *Phys. Rev.*, **82** (1950) 403-405.
6. G H Zheng, et al, *J. Solid State Com*, **137** (2006) 326-331.
7. X J Liu, et al., *J. Magn. Magn. Mater*, **313** (2007) 354-360.