

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EN COMPUESTOS PEROVSKITA DOBLE $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ ($x=0.05, 0.1$)

T. HERNÁNDEZ*, I. GÓMEZ*, T. ROJO**, J. M. GRENECHE***, F. PLAZAOLA****, J.M. BARANDIARAN****

De los óxidos con estructura perovskita en auge debido a sus propiedades físicas, particularmente magnéticas y magnetorresistivas, la familia más ampliamente conocida es la de las manganitas de valencia mixta. Sin embargo, la combinación, tanto en la sustitución catiónica como en la relación estequiométrica, no ha logrado que las manganitas de valencia mixta tengan temperaturas de Curie superiores a 390 K.¹

Sin embargo, desde los años sesenta son también conocidos muchos óxidos de fórmula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (A catión alcalinotérreo, B = Cr, Fe y B' = Mo, W, Re) con estructura tipo perovskita doble con Tc superiores a 400 K.²⁻⁷

Gran parte del interés en las perovskitas dobles surge de obtener óxidos semimetálicos con altas temperaturas de Curie. Recordando que el máximo de la magnetorresistencia en las manganitas con estructura perovskita se encuentra en torno a la Tc; las altas temperaturas de Curie de los óxidos de las perovskitas dobles los hace buenos candidatos para ser utilizados como materiales magnetorresistivos a temperatura ambiente.

En las perovskitas dobles los cationes B pueden estar desordenados en una estructura tipo NaCl o laminar.⁸ Los factores que controlan la disposición de los cationes B en la estructura de la perovskita doble son cuatro: diferencias de carga, radios iónicos, geometría de coordinación del catión y re-

lación de tamaño de los cationes A/B. El factor más influyente es la diferencia en carga. Este efecto establece, principalmente, el límite entre las regiones de subredes NaCl y desordenadas.⁸ Recientemente se ha encontrado que los pequeños valores de potenciales de ionización de los cationes B favorecen su ordenamiento.⁹ El mecanismo determinante del ordenamiento resulta ser más bien electrostático que elástico entre las interacciones de los iones B.

La simetría ideal en $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ es cúbica, pero si existe una gran diferencia en el estado de oxidación entre B y B' se tiene una estructura ordenada tipo NaCl. La celda unidad centrada en el cuerpo, que es un múltiplo entero de la celda cúbica, está compuesta de ocho pequeños cubos en los cuales los cationes B ocupan vértices alternados, y los cationes A se localizan en los centros de los cubos pequeños. La longitud de la arista de la celda unidad es dos veces la de una perovskita simple.

Las únicas interacciones magnéticas a ser consideradas en las perovskitas dobles $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ son del tipo supercanje B-O-B', donde el ángulo es exactamente 180°. Hay interacciones no magnéticas B'-O-B' o B-O-B, pero no hay interacciones B'-O-B a

* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

**Departamento de Química Inorgánica. Universidad del País Vasco.

***Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UPRESA CNRS 6087, Université du Maine.

****Departamento de Electricidad y Electrónica. Universidad del País Vasco

ángulos diferentes de 180° . Las únicas interacciones directas podrían ocurrir a distancias de aproximadamente 5.5 \AA y éstas serían muy débiles comparadas con las de supercanje.

La estructura de la perovskita doble es así una estructura ideal para el estudio de las interacciones de supercanje a 180° entre diferentes cationes.

Entre los factores que influyen en el ordenamiento en la estructura perovskita doble, el grado de diferencia de carga entre los cationes B es el más importante. Los efectos de orden-desorden se observan frecuentemente cuando la diferencia de carga entre B y B' es dos o menos.⁸ La espectroscopia Mössbauer es una técnica muy útil para determinar estados de oxidación en perovskitas que contengan Fe en las posiciones B y proporcionar el grado de orden-desorden en las mismas, así como ayudar a establecer los diferentes tipos de interacciones magnéticas existentes.

La técnica Mössbauer es también muy útil para distinguir estados de hierro localizados y deslocalizados y para examinar la influencia del catión en el entorno del núcleo de Fe.

Para comprender algunos de los fenómenos de orden local, homogeneidad estructural y magnética, se ha realizado un estudio de espectroscopia Mössbauer en los sistemas $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ ($x = 0.05, 0.1$). Los datos obtenidos proporcionan información local de la naturaleza eléctrica y magnética en este tipo de compuestos.

Síntesis de los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ ($x = 0.05, 0.1$)

Se utilizó el método sol-gel como precursor para la obtención de las perovskitas dobles. La utilización de este método tiene como objeto aumentar el grado de homogeneidad y orden, un factor determinante en las propiedades resultantes de las perovskitas dobles.

Los reactivos de partida fueron SrCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sc_2O_3 , $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Re metálico, todos ellos de grado analítico.

La utilización de $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ como reactivo de partida permitió la preparación de fases enriquecidas con un 2% de ^{57}Fe para la realización del estudio por espectroscopia Mössbauer. Esto está motivado por la presencia de renio en estas fases que dificulta una buena estadística debido a la alta absorción de radiación γ que experimenta este núcleo.

Los reactivos se disolvieron estequiométricamente en una solución de ácido cítrico en una relación de concentración ácido cítrico/Re de 3:1. A la solución se le agregó ácido nítrico 2 M para acidificarla ligeramente. Una vez disueltos todos los reactivos, se adicionó etilenglicol en relación 1:1 con el ácido cítrico. Ya obtenido el polímero que contiene los iones metálicos, se dejó evaporar la solución lentamente hasta la formación de una resina, en un baño de arena a la temperatura de 100°C , sin que se produjeran segregaciones parciales que modificarán la homogeneidad del medio, el cual debe mantenerse a escala atómica. A la resina se le aplicó un tratamiento térmico entre 200 y 450°C para eliminar la materia orgánica, obteniéndose un polvo muy fino. El residuo obtenido se sometió a tratamiento térmico de 1300°C en atmósfera inerte de Argón.

Medidas de difracción de rayos X, resultados y discusión

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo fueron obtenidos en un difractómetro Stoe/Stadi-P provisto de un monocromador de Ge(III), usando una radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ en un intervalo de $5 < 2\theta < 120^\circ$ con un paso de 0.02° .

El difractograma experimental para la fase $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ con sus respectivo ajuste se presenta en la figura 1.

Se observa que la mayoría de los picos del diagrama de difracción de rayos X corresponden a una estructura tipo perovskita. La existencia de dos picos a ángulos de aproximadamente 19° y 38° establece la presencia de la supercelda que surge del ordenamiento de los cationes en las posiciones B, esto es, de $\text{Fe}^{3+}/$

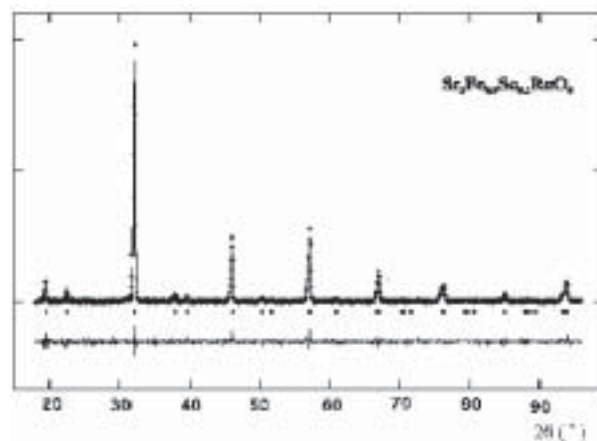


Figura 1. Difractogramas de rayos X y ajuste para $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ rómbrico Immm.

Sc³⁺ y Re⁵⁺ para el sistema Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆ x = 0.05, 0.1. La casi o total ausencia de estos dos picos está, por tanto, relacionada con el grado de desorden presente en la perovskita doble.

Los resultados del afinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld¹⁰ mediante el programa GSAS¹¹ presentaron fases monofásicas con simetría rómbica *Immm* para el sistema Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆. Todos los picos fueron indexados con celdas unidad $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$, cuyas dimensiones están relacionadas a la perovskita cúbica de celda unidad $2a_p$.

Los parámetros de celda y factores de ajuste para estas fases se listan en la tabla I.

El resultado de la simetría rómbica *Immm* es consistente con la diferencia en tamaño de los iones Fe³⁺ y Sc³⁺, el volumen de la celda unidad aumenta con la sustitución de hierro por escandio como era de esperar al introducir un catión de mayor tamaño en las posiciones octaédricas (Fe³⁺ 64.5 pm frente a Sc³⁺ 74.5 pm).¹²

Tabla I. Parámetros cristalográficos obtenidos del afinamiento estructural para Sr₂Fe_{0.95}Sc_{0.05}ReO₆ y Sr₂Fe_{0.9}Sc_{0.1}ReO₆

	Sr ₂ Fe _{0.95} Sc _{0.05} ReO ₆	Sr ₂ Fe _{0.9} Sc _{0.1} ReO ₆
Grupo espacial	<i>Immm</i>	<i>Immm</i>
a (Å)	5.57268(5)	5.5759(6)
b (Å)	5.58027(6)	5.6089(7)
c (Å)	7.86905(6)	7.8794(8)
V (Å ³)	244.704(5)	246.42(8)
Rwp (%)	3.5	4.28
χ ²	1.16	1.69
Rp (%)	2.7	3.24
Grado de orden (%)	74.3(6)	78.0(4)

El grado de orden puede ser estimado de los resultados del análisis de los diagramas de difracción de rayos X experimentales.¹³ Los resultados de los análisis de Rietveld sugieren orden de 74.3(6) y 78.0(4)% para las fases rómbicas de Sr₂Fe_{0.95}Sc_{0.05}ReO₆ y Sr₂Fe_{0.9}Sc_{0.1}ReO₆. El grado de orden en las posiciones B observado por difracción de rayos X es consistente con los resultados del estudio de espectroscopia Mössbauer como se discutirá posteriormente.

Medidas magnéticas, resultados y discusión

a) Medidas M = f(T)

Las medidas magnéticas se realizaron en una balanza de Faraday bajo un campo aplicado de 0.5 T en un intervalo de temperatura de 300 a 500 K, y en un magnetómetro SQUID MPMS-7 bajo un campo magnético máximo de 7 T a una temperatura de 10 K.

Las curvas de imanación frente a la temperatura para Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆ (x = 0.05, 0.1) se presentan en la figura 2.

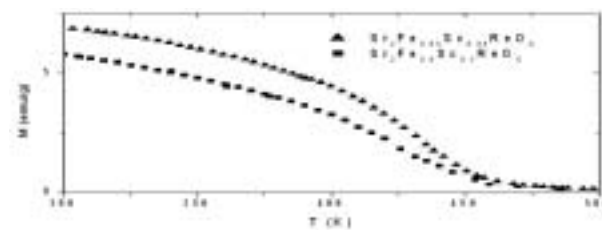


Fig. 2. Medidas de imanación para los compuestos estudiados bajo un campo aplicado de 0.5 Teslas.

Para el sistema Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆ se observan curvas características de un comportamiento ferromagnético (figura 2). Las temperaturas de Curie se determinaron como el mínimo de la derivada de dM/dT frente a la temperatura. Las principales características magnéticas de estos compuestos se describen en la tabla II.

b) Medidas M = f(H)

De la evolución de la imanación frente al campo aplicado a 10 K se observa que las curvas para el sistema Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆ (x = 0.05, 0.1) no alcanzan un valor de saturación (figura 3).

Tabla II. Características magnéticas del sistema Sr₂Fe_{1-x}Sc_xReO₆

	Sr ₂ Fe _{0.95} Sc _{0.05} ReO ₆	Sr ₂ Fe _{0.9} Sc _{0.1} ReO ₆
	<i>Immm</i>	<i>Immm</i>
T _c (K)	435	426
M _s (300K)a 0.5T	6.9 (emu/g)	5.8 (emu/g)
M _s (10K)(μB/f.u)	1.2	0.9

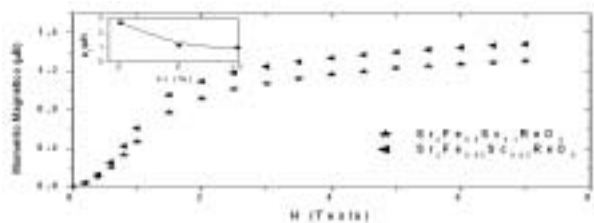


Fig. 3. Dependencia del momento magnético por fórmula unidad en función del campo aplicado a 10 K para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$.

La imanación a saturación para el sistema ha sido obtenida utilizando el "método de las Arrót Plots".¹⁴ Los valores obtenidos junto con el valor para $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ determinado por Blanco *et al.*,¹⁵ aparecen representados en la figura 3. El valor de la imanación disminuye drásticamente con la sustitución del ión escandio no magnético en la posición del hierro modificando enormemente el valor del momento magnético. A medida que el escandio sustituye al hierro el valor del momento magnético disminuye. Sin embargo, las T_c son más altas, siendo mayores que las del mismo compuesto sin sustituir (tabla II).

Espectroscopia Mössbauer, resultados y discusión

Existen pocos estudios de espectroscopia Mössbauer para la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$.^{15,16} Los primeros estudios indicaron la presencia de Fe^{3+} de alto espín.¹⁶ Gopalakrishnan *et al.*,¹⁷ propusieron un estado de oxidación intermedio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, resultado que ha sido recientemente confirmado por Blanco *et al.*,¹⁵ en la perovskita doble $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ a altas temperaturas. La incertidumbre sobre el estado de oxidación propuesto para los iones Fe y Re, así como las contradicciones de los resultados obtenidos por diferentes técnicas hace de la espectroscopia Mössbauer una técnica de análisis muy útil para aclarar esta situación.

Espectroscopia Mössbauer en función de la temperatura del sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ ($x = 0.05, 0.1$)

La espectroscopia Mössbauer se realizó en geometría de transmisión, utilizando un espectrómetro convencional de aceleración constante con una fuente de $^{57}\text{Co-Rh}$. La velocidad fue calibrada con una lá-

mina de Fe como material estándar. Los espectros han sido ajustados, aplicando el programa Normos desarrollado por Brand *et al.*¹⁸

Los espectros Mössbauer en la región paramagnética para las fases $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ se muestran en la figura 4.

La contribución del doblete correspondiente a 46% de la absorción total se atribuye a un Fe^{3+} por el valor del desplazamiento isomérico y es indicativa de un cierto desorden de los iones Fe/Re.^{15,19} Cada catión Fe^{3+} en una posición desordenada influirá en los siguientes seis iones Fe^{3+} . El espectro es consistente con aproximadamente 8% de iones Fe^{3+} localizados en posiciones de iones Re^{5+} , lo cual está en buen acuerdo con los resultados del análisis de los datos de difracción de rayos X.

Los espectros realizados en la zona paramagnética muestran un doblete asimétrico, que puede ser interpretado como una combinación de un singulete y un doblete (figura 4). La contribución de los componentes singuletes es muy pequeña y se encuentra dentro del error estadístico (2-3%). Los valores de los desplazamientos isoméricos de los componentes principales (dobletes) están en acuerdo con la presencia de iones Fe^{3+} . Esto descarta prácticamente un estado de oxidación intermedio para Fe. Los valores de los desplazamientos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares se muestran en la tabla III. Las anchuras de línea $\approx 0.6(2)$ mm/s observadas para los dobletes son anchas, por lo tanto, los espectros son más difíciles de ajustar. Este hecho, y la baja contribución de los singuletes, es atribuido a una disminución en el orden catiónico, causado por las sustituciones de los iones Sc. Resultados similares fueron encontrados en óxidos desordenados donde pequeños cambios en el entorno local del Fe dan como resultado una distribución de desdoblamientos cuadrupolares.²⁰

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente (figura 5) presentan estructuras magnéticas hiperfinas con líneas ensanchadas, sugiriendo la proximidad de la temperatura de orden magnético.

Los espectros fueron ajustados utilizando una distribución de campos hiperfinos más una pequeña componente de desdoblamiento cuadrupolar. Los valores de los parámetros hiperfinos se dan en la tabla IV.

Los espectros a 77 K (figura 6) muestran la existencia de un orden magnético bien desarrollado. Presentan líneas ensanchadas y levemente asimétricas debido a la existencia de diferentes entornos

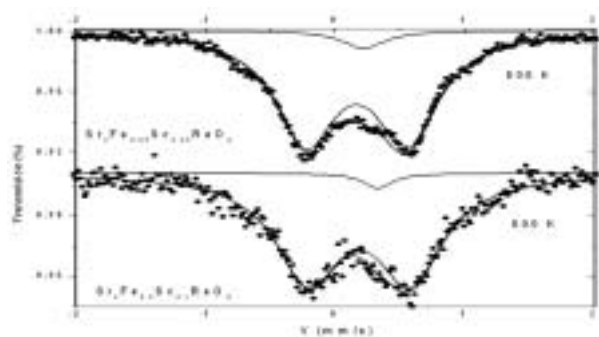


Fig. 4. Espectros Mössbauer experimental y ajuste de $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ obtenidos en la región paramagnética.

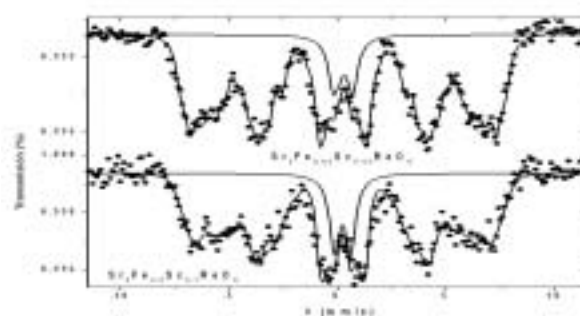


Fig. 5. Espectros Mössbauer para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ a temperatura ambiente.

Tabla III. Datos Mössbauer para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ en zona paramagnética.

Compuesto	T (K)	δ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	Γ (mms ⁻¹)	%
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$	500	0.39(1)	0.0	0.26(5)	5(2)
		0.32(0)	0.78(1)	0.57(0)	95(2)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$	500	0.44(5)	0.0	0.26(5)	3(2)
		0.29(1)	0.78(1)	0.61(2)	97(2)

magnéticos en las posiciones del Fe dentro de la estructura. Esto confirma la existencia de un cierto grado de desorden en las posiciones Fe/Re. La sustitución por Sc provoca un aumento en el número de posiciones de Fe magnéticamente inequivalentes. Una pequeña componente paramagnética (doblete) adicional está presente en todas las fases. La contribución del doblete cuadrupolar al espectro total fue de 5% y 3.7% para las fases $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$, respectivamente. Para las fases sustituidas, la parte magnética se ajustó utilizando al menos cuatro componentes magnéticas.

Para cada una de estas componentes se obtuvieron diferentes valores de campo hiperfino, desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar. Los valores medios de los parámetros hiperfinos se listan en la tabla V.

Conclusiones

Los espectros Mössbauer en este tipo de compuestos proporcionan información relevante sobre la configuración electrónica del Fe, el comportamiento magnético y el grado de orden catiónico, lo cual es consistente con los resultados de difracción de rayos X.

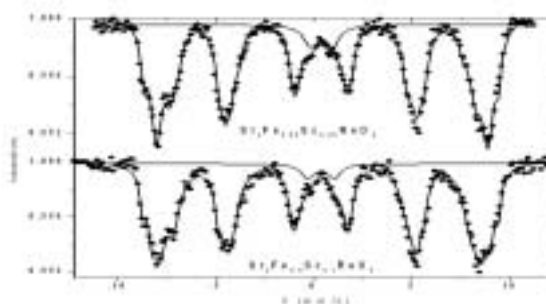


Fig. 6. Espectros Mössbauer para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ magnéticamente ordenados a 77 K.

Tabla IV. Datos Mössbauer para los compuestos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ y $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ a temperatura ambiente.

Compuesto	$\delta_o < \delta >$ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	$\Gamma_o < \Gamma >$ (mms ⁻¹)	$< B >$ (Tcsla)	%
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$	0.40(1)	0.75(1)	0.55(1)		10(2)
	0.41		0.30	38.5	90(2)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$	0.40(1)	0.75(1)	0.55(1)		13(2)
	0.41		0.30	36.6	87(2)

Tabla V. Datos Mössbauer para el sistema $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ (x = 0.05, 0.1) a 77 K

Compuesto	$< \delta >$	$< \Delta >$	$< B >$
	(mm/s)	(mm/s)	(T)
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$	0.53	0.05	50.9
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$	0.50	0.02	50.2

Resumen

En el presente trabajo se han sintetizado por el método sol-gel los óxidos $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ (x = 0.05, 0.1)

con estructura tipo perovskita doble. Las fases obtenidas han sido caracterizadas utilizando medidas de RX, magnéticas y medidas de espectroscopia Mössbauer a diferentes temperaturas. Los patrones de difracción de RX indican que las perovskitas dobles están bien cristalizadas. El tamaño similar de los radios atómicos de los cationes Fe^{3+} y Sc^{3+} no distorsionan en gran medida la estructura del compuesto origen $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. Las temperaturas determinadas son de 435 y 426 (± 5) K, respectivamente. Los espectros Mössbauer medidos a 77 K presentan una estructura hiperfina compleja, la cual resulta de los diferentes entornos magnéticos del Fe, el campo hiperfino promedio se estima en 50 T y el desplazamiento isomérico en 0.5 mm/s por lo tanto los iones hierro se encuentran en un estado de oxidación 3+.

Palabras clave: Magnetorresistencia, Ferromagnético, Espectroscopia Mössbauer, Perovskitas dobles.

Abstract

We have synthesised through the sol-gel method the following polycrystalline double perovskite samples: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{ReO}_6$ ($x = 0.05, 0.1$). They have been characterised by X-ray, magnetic measurements, and Mössbauer spectrometry. X-ray patterns showed that the double perovskites are well crystallized. The similar Fe^{3+} and Sc^{3+} atomic radii do not cause large structural changes compared to the parent $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ compound. The Curie temperatures are found at 426 and 435 (± 5) K for $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{ReO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{ReO}_6$ respectively. The Mössbauer spectra measured at 77 K showed a complex hyperfine structure which results from different magnetic contributions at Fe sites. The average hyperfine field was estimated at 50 T and the isomer shift at 0.5 mm/s, consequently the iron ions stay in a trivalent state.

Keywords: Magnetoresistance, Ferromagnetic, Mössbauer spectroscopy, Double perovskites.

Referencias

1. Coey J. M. D., Von Molnár S., Viret M.. *Adv. Phys.* 48, 167 (1999).
2. Sleight, A. W. and Ward, R. J. *J. Am. Chem Soc.* 83 1088 (1961).
3. Longo, J. M. and Ward, R. J. *Am. Chem Soc.* 83 2816 (1961).
4. Sleight, A. W. Longo, J. M. and Ward, R. *Inorg. Chem.* 1 245 (1962).
5. Patterson, F. K. Moeller, C. W. and Ward, R. *Inorg. Chem.* 2 196 (1963).
6. Galasso F. S., Douglas F. C. and Kasper R. J. *J. Chem. Phys.* 44 1672 (1966).
7. Katz L., Ward R., *Inorg. Chem.* 2 205 (1963).
8. Anderson M. T., Greenwood K B., Taylor G. A. and Poeppelmeier R. *Prog. Solid Stat. Chem.* 22 197 (1993).
9. Bokov A. A., Protsenko N. P., and Ye Z.-G. *J. Phys. Chem. Sol.* 61 1519 (2000).
10. Rietveld H. M., *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65 (1969).
11. A. C. Larson, R. B. von Dreele. General structure analysis system, Los Alamos, N. M: Los Alamos National Laboratory, 1994.
12. Shannon R. D., *Acta Crystallogr. Sect A*, 32, 751 (1976).
13. Sarma D. D., Sampathkumaran E V., Ray Sugata, Nagarajan R., Majumdar Subham, Kumar Ashwani, Nalini G. and Guru Row T. N. *Sol. Stat. Commun.* 114, 465 (2000).
14. Arrot A., *Phys. Rev.* 108 1394 (1957).
15. Blanco J.J., Hernández T., Rodríguez-Martínez L.M., Insausti M., Barandiarán J. M., Greneche J.M. and Rojo T. *J. Mat. Chem.* 11, 253 (2001).
16. M. Abe, T. Nakagawa and S. Nomura, *J. Phys. Soc. Japan.* 35, 1360 (1973).
17. Gopalakrishnan J., Chattopadhyay A., Ogale S. B., Venkatesan T., Greene R. L., Millis A. J., Ramesha K., Hannoyer B. and Marest G. *Phys. Rev. B.* 62 9538 (2000).
18. R. A. Brand, J. Lauer, and D. M. Herlach, *J. Phys. F* 14, 555 (1984).
19. Pinsart-Gaudart L., Surynarayanan R., Revcolevschi A., Rodríguez -Carvajal J., Greneche J.M., Smith P.A.I., Thomas R.M., Borges R.P., and Coey J.M.D.; *J. Appl Phys.* 87, 7118 (2000).
20. Gibb T. C., Battle P. D., Bollen S. K. And Whitehead R. J., *J. Mater. Chem.* 2, (1992) 111.