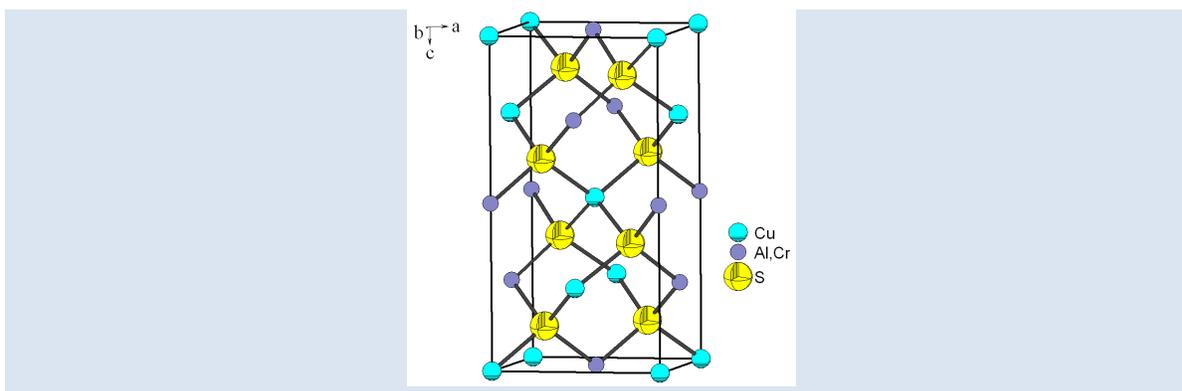


## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DE LA ALEACIÓN CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>

Manuel A. Villarreal<sup>1\*</sup>, Pedro Grima<sup>1</sup>, Miguel Quintero<sup>1</sup>, Ekadink Moreno<sup>1</sup>, Gerzón E. Delgado<sup>2</sup>,  
Jorge Fernández<sup>3</sup>, Pedro Silva<sup>4</sup>, José Villegas<sup>4</sup>

1: Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física; 2: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química; 3: Laboratorio de Análisis de Químico y Estructural de Materiales, Departamento de Física Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela. 4: Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km. 11, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

\* e-mail: mavu@ula.ve



### RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis, la caracterización estructural y la caracterización magnética de la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>. La muestra fue sintetizada utilizando la técnica de fusión directa de los elementos constituyentes. El análisis químico (EDX) permitió establecer las relaciones estequiométricas para esta aleación. El patrón de difracción de polvo fue indexado y la fase principal cristaliza con simetría tetragonal y parámetros de celda unidad  $a = 5.3410(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4154(2) \text{ \AA}$ . Este material es isomorfo con la estructura calcopirita que cristaliza en el grupo espacial  $I\bar{4}2d$ . Las medidas de susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica, en función de la temperatura, fueron realizadas en un magnetómetro SQUID y en un espectrómetro BRUKER EMX de banda X, respectivamente. La aleación exhibe un ordenamiento Ferrimagnético con una temperatura de Néel  $\sim 40 \text{ K}$ . El ancho de línea EPR muestra un comportamiento paramagnético entre 100 y 600 K, mientras que el campo de resonancia y el factor g muestran una ligera variación con la temperatura.

**Palabras Claves:** Semiconductores Magnéticos Diluidos, Difracción de rayos-X, Susceptibilidad Magnética, Resonancia Paramagnética Electrónica.

### SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF THE ALLOY CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>

#### ABSTRACT

This paper reports the synthesis, structural and magnetic characterization of the alloy CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>. The sample was synthesized using the technique of direct fusion of the constituent elements. Chemical analysis (EDX) allowed establishing the stoichiometric ratios for this alloy. The powder diffraction pattern was indexed and the main phase crystallizes with tetragonal symmetry and unit cell parameters  $a = 5.3410(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4154(2) \text{ \AA}$ . This material is isomorphic with the chalcopyrite structure which crystallizes in space group  $I\bar{4}2d$ . Measurements of magnetic susceptibility and electronic paramagnetic resonance, depending on temperature, were performed in a SQUID magnetometer and a Bruker EMX X-band, respectively. The alloy exhibits a ferrimagnetic ordering with Néel temperature  $\sim 40 \text{ K}$ . The EPR linewidth shows a paramagnetic behavior between 100 and 600 K, while the resonance field and the g factor show a slight variation with temperature.

**Keywords:** Dilute Magnetic Semiconductors, X-ray Diffraction, Magnetic Susceptibility, Electron Paramagnetic Resonance.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de ferromagnetismo persistente a temperaturas relativamente altas ( $< 170$  K) en el semiconductor magnético diluido GaAs dopado con Mn, el dopaje de los semiconductores con metales de transición (MT) ha atraído un interés creciente [1-2]. Particular atención ha sido dedicada a los semiconductores ternarios con estructura calcopirita (análogos de los compuestos binarios zinc-blenda) dopados con impurezas magnéticas, debido a su presunto ferromagnetismo a temperatura ambiente [3]. Teniendo en cuenta las atractivas propiedades ópticas no-lineales de las calcopiritas puras y sus características para dispositivos fotovoltaicos [4], nuevas aplicaciones en optoelectrónica o magneto-electrónica pueden contemplarse, lo que contribuye a fabricar esta nueva clase de aleaciones, particularmente prometedoras en el campo de la espintrónica.

Además de las potenciales aplicaciones tecnológicas y de los resultados experimentales importantes [5], es interesante desde el punto de vista fundamental centrarse en las propiedades electrónicas de las calcopiritas magnéticas diluidas (DMCH), esto es, diferentes calcopiritas dopadas con diferentes metales de transición. Por lo tanto, los ternarios ofrecen un inmenso terreno de juego para lograr diferentes propiedades electrónicas y magnéticas, debido a la gran variedad de sitios donde el MT puede ser ubicado: efectivamente, un MT puede en principio sustituir los sitios I y III en la familia I-III-VI<sub>2</sub> [6]. En este sentido, diferentes metales de transición, con sus correspondientes números de electrones-*d* diferentes, pueden tener diferentes estados de valencia cuando son sustituidos en el mismo sitio de la calcopirita. Así, los diferentes sitios permitidos por esta clase de calcopirita, con dos posibles sitios de cationes (con sus correspondientes estados de oxidación), pueden ofrecer diferentes propiedades electrónicas a la misma impureza del MT. Con el fin de determinar la caracterización estructural y magnética de la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>, se presenta en este trabajo un estudio de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX), difracción de rayos X, susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La aleación fue sintetizada por fusión directa de sus

elementos constituyentes (componentes de alta pureza 6N), pesados en relaciones estequiométricas apropiadas, dentro de una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Esta cápsula se sometió previamente a pirolisis para evitar que los componentes puros reaccionaran con el cuarzo. En la primera etapa, el proceso de fusión se llevó a cabo dentro de un horno calentado a razón de 40 °C/h hasta alcanzar los 450 °C y luego a razón de 20 °C/h hasta alcanzar los 1050 °C. Así, la aleación se mantuvo a esa temperatura por espacio de 276 horas. Finalmente, la muestra fue enfriada hasta temperatura ambiente a razón 6 °C/h durante 50 h. La homogeneidad del lingote se corroboró mediante análisis químicos con EDX realizados en varias porciones del mismo. La muestra exhibía un color gris claro, mostrando rasgos de fragilidad. El análisis químico semicuantitativo se realizó utilizando un Microscopio SEM Hitachi S-2500. El patrón de difracción de rayos-X en la muestra policristalina se obtuvo con un difractómetro Bruker D8 operando en una geometría Bragg-Brentano, se usó radiación filtrada CuK<sub>α</sub> ( $\lambda=1.54059$  Å) con el tubo de rayos-X a 40 kV y 40 mA. Los datos fueron colectados en el rango 10-100° en 2 $\theta$ , con un paso de 0.02° y un tiempo de conteo de 1 segundo por paso.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en el rango de 2 a 300 K y con un campo magnético externo de 100 Gauss, fueron realizadas usando un magnetómetro SQUID. Las medidas de resonancia paramagnética electrónica en la aleación fueron realizadas en un espectrómetro BRUKER EMX de banda X, en el rango de temperatura de 100 a 600 K.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

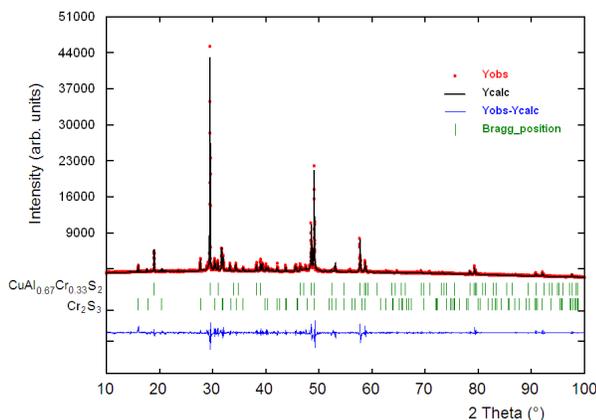
En la Tabla 1 se muestra el porcentaje atómico y las relaciones estequiométricas obtenidas para tres regiones diferentes de la aleación estudiada, con valores promedios de Cu: 1.19 ( $\pm 0.16$ ), Al: 0.64 ( $\pm 0.03$ ), Cr: 0.28 ( $\pm 0.04$ ) y S: 1.88 ( $\pm 0.11$ ). Esto corresponde a una relación cercana respecto a la estequiometría esperada en esta aleación.

Una revisión automática en la base de datos PDF-ICCD [7] indica que el patrón de polvo contiene Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (PDF 10-340). El patrón de difracción de polvo fue indexado [8] y la fase principal cristaliza con simetría tetragonal. Esta aleación es isomorfa con la estructura calcopirita que cristaliza en el grupo espacial  $I\bar{4}2d$  [9]. En la Figura 1 se muestra

el refinamiento Rietveld final realizado a la aleación. El refinamiento de la estructura cristalina fue logrado mediante el método Rietveld [10], usando el programa Fullprof [11]. Los parámetros iniciales fueron tomados de la estructura calcopirita del compuesto CuAlS<sub>2</sub> [12]. La dependencia angular del ancho de pico a la altura media máxima (FWHM) fue descrita mediante la fórmula de Cagliotti [13]. Las formas de los picos fueron descritas por la función de perfil parametrizada pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [14]. La variación de fondo (background) fue descrito por un polinomio con seis coeficientes. El movimiento térmico de los átomos fue descrito por un factor global de temperatura isotrópico. Los resultados del refinamiento Rietveld para esta aleación se resumen en la Tabla 2.

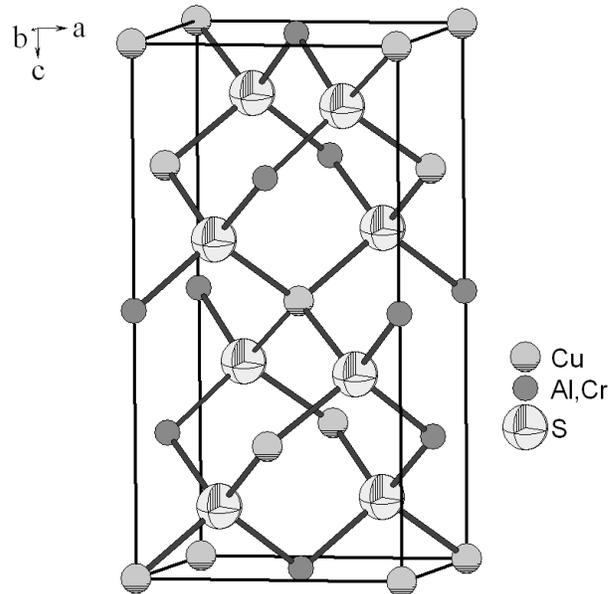
**Tabla 1.** Análisis químico para la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>.

Elemento	Cu	Al	Cr	S
Región superior				
%Atóm	30.68	14.01	8.18	47.13
Error%	0.42	0.16	0.15	0.26
Esteq	1.22	0.56	0.33	1.89
Región central				
%Atóm	29.59	16.43	7.04	46.94
Error%	0.42	0.17	0.17	0.27
Esteq	1.18	0.66	0.28	1.88
Región inferior				
%Atóm	29.43	17.84	5.78	46.95
Error%	0.40	0.16	0.12	0.26
Esteq	1.18	0.71	0.23	1.88



**Figura 1.** Refinamiento Rietveld para la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>.

La Figura 2 muestra un diagrama de la celda unidad para la estructura calcopirita CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>. Las coordenadas atómicas y el factor de temperatura isotrópico se presentan en la Tabla 3, y las distancias de los enlaces se muestran en la Tabla 4.



**Figura 2.** Esquema de la celda unidad para la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Resultados del refinamiento Rietveld para la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>.

Formula molecular	CuAl <sub>0.67</sub> Cr <sub>0.33</sub> S <sub>2</sub>
Peso molecular (g/mol)	162.91
a (Å)	5.3410(1)
c (Å)	10.4154(2)
cla	1.95
V (Å <sup>3</sup> )	297.11(1)
Z	4
Sistema cristalino system	Tetragonal
Grupo espacial	I 4̄ 2d (N° 122)
d <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	3.64
Temperature (K)	298(1)
R <sub>p</sub> (%)	5.9
R <sub>wp</sub> (%)	7.1
R <sub>exp</sub> (%)	3.6
S	1.2

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}}$$

$$R_{wp} = 100 \frac{[\sum_w |y_{obs} - y_{calc}|^2 / \sum_w |y_{obs}|^2]^{1/2}}{S} \quad S = R_{wp} / R_{exp}$$

$$R_{exp} = 100 \frac{[(N-P+C) / \sum_w (y_{obs}^2)]^{1/2}}{S}$$

N-P+C= grados de libertad

**Tabla 3.** Coordenadas atómicas y factor de temperatura isotrópico para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ .

Átomo	Cu	Al	Cr	S
Sitio	4a	4b	4b	8d
X	0	0	0	0.264(1)
Y	0	0	0	¼
Z	0	½	½	⅛
$f_{oc}$	1	0.67(2)	0.33(2)	1
B ( $\text{Å}^2$ )	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)

**Tabla 4.** Distancias de enlaces ( $\text{Å}$ ) para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ .

$\text{Cu-S}^{(i)}$	$\text{Al(Cr)-S}^{(ii)}$
2.338(3)	2.251(3)

Códigos de simetría: <sup>(i)</sup> y, -x, -z; <sup>(ii)</sup> 0.5-x; y; 0.75-z

Una información adicional que puede ser extraída de estos estudios basados en el método Rietveld es un análisis semicuantitativo de las segundas fases presentes en cada patrón de difracción de polvo, usando los factores de escala,  $a_1, a_2, a_3$  asociados a cada fase. Es conocido [15] que la fracción de peso  $c_j$  de fase j en una muestra que consiste de n fases está dada por la ecuación:

$$c_j = \frac{a_j \rho_j V_j^2}{\sum_i a_i \rho_i V_i^2} \quad (\text{eq. 1})$$

donde:  $a_j$  es el factor de escala,  $\rho_j$  la densidad y  $V_j$  el volumen de la celda unidad de fase j.

El refinamiento Rietveld final para esta aleación converge a los porcentajes de fracción de peso siguientes:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  (hexagonal  $R\bar{3}$ ) 10.1% y  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$  (tetragonal  $I42d$ ) 89.9%. Los porcentajes atómicos fueron calculados de estos valores, dando los resultados siguientes: Cu (22.47%), Al (15.06%), Cr (11.46%) y S (51.01%). Estos resultados son cercanos a los obtenidos con EDX; sin embargo, cabe mencionar que los resultados usando el método Rietveld fueron obtenidos de una pequeña porción del lingote, mientras que los resultados con EDX fueron obtenidos del análisis de tres regiones de una muestra del lingote.

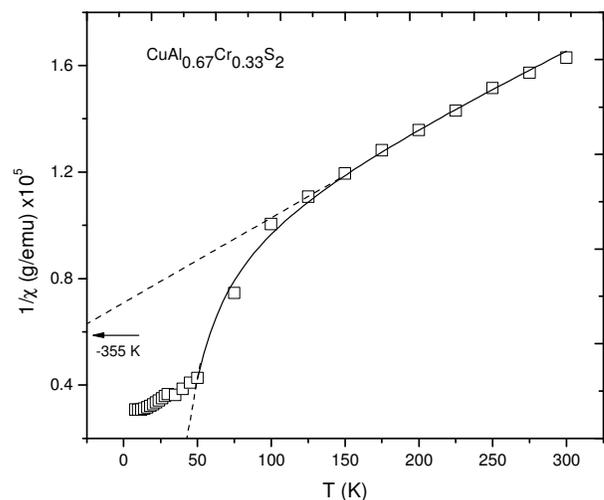
En la Figura 3 se muestra el inverso de la susceptibilidad magnética (modo ZFC) en función

de la temperatura para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ . La curva muestra un comportamiento típico de un material ferrimagnético (no ideal). De la teoría de Néel para el ferrimagnetismo, la variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el rango  $T > T_N$  viene dada por la ecuación [16]:

$$\frac{C}{\chi} = T - \theta_a - \frac{(T_N - \theta_a)(T_N - \theta')}{(T - \theta')} \quad (\text{eq. 2})$$

donde: C, es la constante de Curie,  $\theta_a$  la temperatura de Curie-Weiss asintótica,  $T_N$  la temperatura de Néel y  $\theta'$  un parámetro que depende de la concentración de iones magnéticos, la interacción de intercambio, entre otros factores.

Hemos utilizado la ecuación (2) para ajustar la curva del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, en el rango de 50 a 300 K, considerando como parámetros de ajuste a C,  $\theta_a$ ,  $T_N$  y  $\theta'$ . Los resultados se presentan en la Tabla 5.



**Figura 3.** Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ . La línea continua representa el ajuste de la curva con la ecuación (2).

La constante de Curie teórica fue determinada usando la ecuación:

$$C_{teo} = \frac{x N_A \mu_B^2 g^2 J(J + 1)}{3 K_B W} \quad (\text{eq. 3})$$

donde:  $N_A$ , es el número de Avogadro y W, el peso

molecular de la muestra.

Luego, considerando el ión magnético Cr<sup>+3</sup>, pero con un bloqueo del momento angular total de la muestra, L = 0, S = 3/2, J = 3/2, con un factor de Lande g = 2, se obtuvo una constante de Curie teórica de 3.70 x10<sup>-3</sup> emuK/g, valor muy cercano al determinado del experimento con una discrepancia de 3%.

**Tabla 5.** Resultados del ajuste de 1/χ en función de T para la aleación CuAl<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>S<sub>2</sub>.

C <sub>exp</sub> (emuK/g) x10 <sup>-3</sup>	3.82 ± 0.50
θ <sub>a</sub> (K)	-355.2 ± 8.0
T <sub>N</sub> (K)	39.6 ± 2.0
θ'	22.6 ± 4.8

Aun cuando la aleación presenta un ordenamiento ferrimagnético como el reportado para el compuesto Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [17], existe una diferencia notable en su temperatura de Néel (120 K) y la temperatura de Curie-Weiss (-585 K). Pensamos que el efecto del Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sobre las propiedades de la mezcla se vea apantallado por la participación del 90% de la fase principal (antiferromagnética), que conlleva a una disminución de las interacciones debido a las diferencias en las subredes.

En la Figura 4 se muestran los espectros de EPR medidos desde 100 hasta 600 K para la aleación. Se observa una única señal simétrica y una pequeña dispersión en todos los espectros, donde la amplitud aumenta con la temperatura. Gracias a la simetría encontrada en las señales EPR en esta muestra hemos realizado un ajuste Lorentziano a dichas curvas tomando en consideración efectos de absorción y dispersión de la microonda:

$$\frac{d\chi''}{dH} = \frac{A \left[ \left( \frac{H - H_r}{(3/2)^{1/2} \Delta H_{pp}} \right) \left( 2(F_D - 1) - F_D \frac{H - H_r}{(3/2)^{1/2} \Delta H_{pp}} \right) + 1 \right]}{\left[ 1 + \left( \frac{H - H_r}{(3/2)^{1/2} \Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^2} + m + bH \tag{eq. 4}$$

donde: A, es la amplitud del espectro, H<sub>r</sub> el campo de resonancia, F<sub>D</sub> el factor de dispersión, m y b son factores de corrección del espectro.

La Figura 5 muestra el ancho de línea ΔH<sub>pp</sub> en

función de la temperatura. De la figura se observa que ΔH<sub>pp</sub> incrementa al bajar la temperatura, en concordancia con un incremento de la interacción dipolar en el sistema. Muchos trabajos han sido desarrollados para explicar el comportamiento del ancho de línea en función de la temperatura, la gran mayoría basados en la idea central de Oseroff et al. [18] quienes atribuyen un incremento del ancho de línea a un aumento de las relajaciones cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de transición. Así, Silva et al. [19] proponen la expresión siguiente:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) e^{-\frac{T_f}{T}} \tag{eq. 5}$$

donde: el factor exponencial hace referencia al inverso de los tiempos de correlación entre los espines, que está relacionado de alguna manera con un tiempo de relajación espín-espín, el cual permite explicar el ΔH<sub>pp</sub> del espectro EPR en función de la temperatura. ΔH<sub>∞</sub>, es el ancho de línea a una temperatura muy elevada, este parámetro contiene información referente a la concentración de iones magnéticos del sistema y al tipo de interacción que domina el comportamiento de la señal de resonancia a temperaturas por encima de la temperatura de transición. Un término que contiene el parámetro j, que puede asumir los valores 1 o -1, dependiendo del tipo de transición (vidrio de espín o antiferromagnético) que ocurre en el sistema. T<sub>f</sub>, es un parámetro que se relaciona con la temperatura de congelamiento si el sistema tiene una transición hacia vidrio de espín, o con la temperatura de Néel si el sistema muestra una transición hacia el estado antiferromagnético, y θ es la temperatura de Curie-Weiss.

Realizamos el ajuste del ancho de línea con la ecuación (4). Aun cuando la curva se ajusta muy bien, encontramos que los valores obtenidos para los parámetros θ y T<sub>f</sub> difieren de los valores obtenidos en las medidas de susceptibilidad para esta aleación. Con el fin de mejorar los resultados utilizamos la formula de Silva más el término inhomogéneo de la ecuación de Chehab [20], que llamaremos formula de Silva-modificada, dada por la expresión:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) e^{-\frac{T_f}{T}} + \Gamma e^{-T/T_f} \tag{eq. 6}$$

donde:  $\Gamma$  es un parámetro empírico asociado con el congelamiento de los espines y los demás términos ya fueron definidos.

La línea continua en la Figura 5 representa el ajuste realizado con la ecuación (6) y la Tabla 6 resume los resultados obtenidos. Se puede apreciar que el valor obtenido -1 para el parámetro  $j$ , indica una posible existencia de una transición de la fase paramagnética hacia un estado antiferromagnético o ferrimagnético. El valor negativo obtenido para  $\theta$  indica un dominio de las interacciones antiferromagnéticas y el valor de  $T_f$  es cercano a la temperatura de Néel observada en las medidas de susceptibilidad.

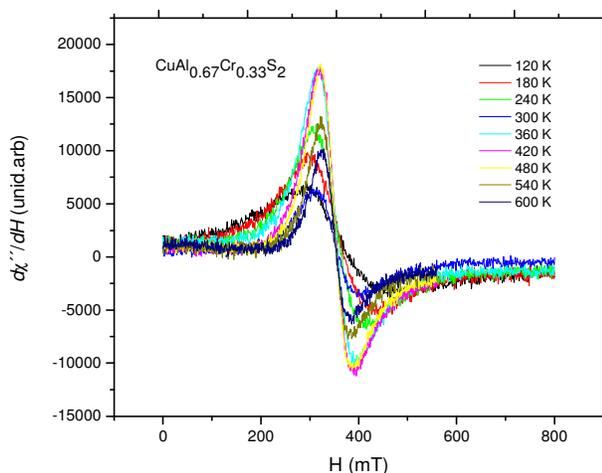


Figura 4. Espectros de EPR en función de la temperatura.

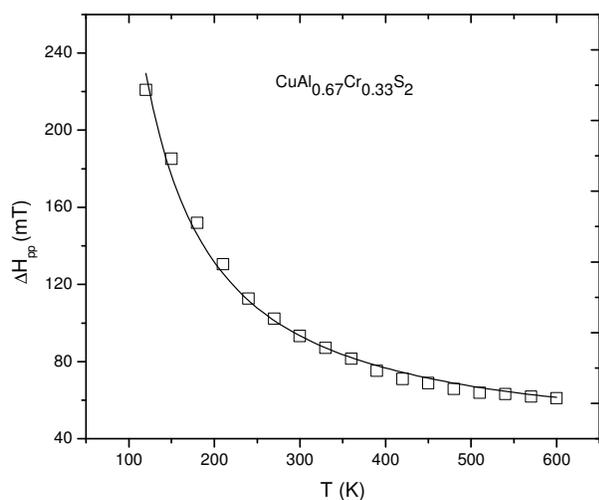


Figura 5. Ancho de línea en función de la temperatura para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ . La línea continua representa el ajuste de la curva con la ecuación (6).

Tabla 6. Resultados del ajuste de  $\Delta H_{pp}$  en función de T para la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$ .

$\Delta H_{\infty}$ (mT)	$34.5 \pm 1.8$
$\theta$ (K)	$-370.2 \pm 18.5$
$T_f$ (K)	$55.8 \pm 2.3$
$j$	-1
$\Gamma$	210

#### 4. CONCLUSIONES

La caracterización estructural de la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$  muestra una fase principal que cristaliza con simetría tetragonal y parámetros de celda unidad  $a = 5.3410(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4154(2) \text{ \AA}$  y  $V = 297.11 \text{ (a) \AA}^3$ . Este material es isomorfo con la estructura calcopirita que cristaliza en el grupo espacial  $I4_2d$ .

Los resultados de las medidas magnéticas indican que la aleación  $\text{CuAl}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{S}_2$  presenta una transición de de la fase paramagnética hacia un ordenamiento ferrimagnético a 40 K, donde las interacciones entre los iones magnéticos  $\text{Cr}^{+3}$  se ven dominadas por las interacciones antiferromagnéticas.

El efecto (ferrimagnético) del  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  sobre las propiedades de la mezcla se ve apantallado por la participación del 90% de la fase principal (antiferromagnética) que conlleva a una disminución de las interacciones debido a las diferencias en las subredes.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, a través del proyecto No. NURR-C-497-08-05-B.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Science. 2000; 287, 1019-1022.
- [2]. Mac Donald AH, Schiffer P, Samarth N. Nat. Mater. 2005; 4, 195-198.
- [3]. Medvedkin GA, Ishibashi T, Nishi T, Hayata K, Hasegawa Y, Sato K. Japan. J. Appl. Phys. 2000; 39, 949-951.
- [4]. Negami T, Nishitani M, Kohara N, Yashimoto K, Wada T. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003; 426, 267-278.

- [5]. Cho S, Choi S, Cha GB, Hong SG, Kim Y, Zhao ZY, Freeman AJ, Ketterson JB, Kim BJ, Kim YC, Cho B. *Phys. Rev. Lett.* 2002; 88, 257203.
- [6]. Sarkisov S, Picozzi S, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007, 19, 1-13.
- [7]. PDF-ICDD-Powder Diffraction File (Set 1-57), International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA, USA (2007)
- [8]. Boultif A, Löuer D. *J. Appl. Cryst.* 2004; 37, 724-731.
- [9]. Hall SR, Stewart JM. *Acta Cryst. B.* 1973; 29, 579-585.
- [10]. Rietveld HM. *J. Appl. Cryst.* 1969; 2, 65-71.
- [11]. Rodríguez-Carvajal. *J. Fullprof* (Version 4.0, 2010), Laboratoire Leon Brillouin (CEA, CNRS), France.
- [12]. Hahn H, Frank G, Klingler W, Meyer AD, Stoerger G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1953; 271, 153-170.
- [13]. Cagliotti G, Paoletti A, Ricci FP. *Nucl. Instrum.* 1958; 3, 223-228.
- [14]. Thompson P, Cox DE, Hastings JB. *J. Appl. Cryst.* 1987; 20, 79-83.
- [15]. Hill RJ, Howard CJ. *J. Appl. Cryst.* 1987; 20, 467-474.
- [16]. Smart JS. *Effective Field Theories of Magnetism.* W. B. Saunders Company, Philadelphia & London 1966, p.113.
- [17]. van Brugen CF, Vellinga MB, Haas C. *Journal of Solid State Chemistry.* 1970, 2, 303-308.
- [18]. Oseroff SB, Calvo R, Giriat W. *Solid State Comm.* 1980; 37, 539.
- [19]. Silva P, Fermin J, Chourio M, Betancourt L, Sagredo V. *Cryst. Res. Tech.* 1996; 1, 559.
- [20]. Chehab SF, Woolley JC. *J. Less-Common Metals.* 1985; 106, 13.