

단결정 철 페로브스카이트의 전하전이 연구

엄영랑 · 이창규* · 김철성^a

한국원자력연구소, 원자력나노소재응용랩,
^a국민대학교 나노전자물리과

The Study of Charge Transfer Mechanism in Single Crystal Iron Perovskite

Young Rang Uhm, Chang Kyu Rhee* and Chul Sung Kim^a

Nuclear Nanomaterials Development Lab. Korea Energy Research Institute (KAERI) 305-353, Korea

^aDepartment of Nano-electro Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received March 20, 2006; Accepted April 15, 2006)

Abstract $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, and Sm) was synthesized and their magnetic properties and charge ordering(CO) transition related with lattice dynamics and oxygen vacancy were systematically investigated. The charge disproportionation(CD) in $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd) was in which two kinds of iron with valence state Fe^{3+} and Fe^{5+} were found with ratio of 2:1. In this charge ordering state a sequence of $Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{5+}$ $Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{5+}$ exists aligned along the [111] direction of the pseudocubic perovskite structure. The charge ordering exist in distorted structure involving t_{pd} hybridization. The disordering phases coexist in distorted structure as temperature increases that is controlled amount of oxygen vacancy. The magnetic hyperfine fields indicate charge transferring temperature as it disappeared drastically.

Keywords : Charge ordering, Single crystal, Perovskite

1. 서 론

전이 금속 산화물내의 전자 스핀과 궤도의 정렬-비정렬(order-disorder) 현상은 금속-절연체(metal-insulator) 전이에 있어 매우 중요한 메커니즘 중 하나이다¹⁾. 전하정렬(charge ordering, CO)현상은 전자 내 정전 반발력에 기인한다. 이러한 예로 Fe_3O_4 를 들 수 있다. Fe_3O_4 는 스피넬(spinel) 구조의 B-site에서 스핀 분극(spin-polarization)된 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 120 K 이하에서 정렬 되어 있는 Verwey 전이를 보인다^{2,3)}. 대부분의 전이 금속 산화물에서의 CO 전이는 격자의 비틀림과 반강자성 스핀 교환 상호작용에 기인한다⁴⁾. 페로브스카이트(perovskite) $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ 은 $x=2/3$ 에서 CO 현상을 보인다. 이 경우 200 K 이하에서 철의 전자가(valence states)는 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 가 2:1의 비

로 존재함을 보인다⁵⁾ 이러한 현상은 중성자회절과 투과전자현미경등의 측정을 통하여 확인된 바 있다⁶⁾. 이때 CO는 rhombohedral의 z축을 따라 $Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{5+}Fe^{3+}Fe^{3+}Fe^{5+}$ 의 정렬을 보이게 된다^{6,8)}. 한편, 페로브스카이트 A-site의 화학적 조성의 변화는 전자의 변화를 가져온다. A-site에 치환된 희토류 이온을 La에서 Gd까지 이온 반경이 작은 이온으로 치환할 경우 입방 페로브스카이트 구조에서의 결합각($\angle Fe-O-Fe$)이 180°에서 점차 감소하여 FeO_6 -octahedral 구조의 비틀림이 생기게 된다. $SrFeO_3$ 내에서 전자 배열은 Fe^{4+} 이온이 3d⁴궤도에 존재한다. 이때 t_{2g} 와 e_g 밴드 사이의 결정장 분리(10Dq)와 훈트(Hund) 법칙의 결합에너지를 함께 고려하면 Fe^{4+} 이온의 전자 배열은 low spin(S=1: t_{2g}^4) 상태가 안정함을 알 수 있다. 본 연구에서는, 두 가지 주목할 만한 현상을 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 내에서 확인 할 수

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

있었다. 첫째로, 전하의 정렬-비정렬(order-disorder) 현상이 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 내에서 함께 존재한다. 이러한 현상은 Mössbauer 분광 측정에 의해서 Fe^{3+} , Fe^{4+} , 그리고 Fe^{5+} 이온이 함께 측정됨으로써 알 수 있다. 특히, 4.2 K에서 $Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 Mössbauer spectrum으로 부터 철의 전자가 정렬상태임을 확인 할 수 있었다. Mössbauer 분광기는 철의 전자가를 규명하는데 있어서 매우 정확한 방법이다. Mössbauer spectrum 분석결과 $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ 내 철 +4가는 low spin과 high spin을 갖고 있음을 이미 밝힌바 있다⁹⁾. $Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 와 $Gd_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 경우 CO 효과를 보이지 않는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)를 단결정으로 제조하고 Pr, Nd, Sm과 같은 치환 입자의 반경 차이에 따른 산소 결함 구조와 Fe^{5+} 이온과의 상관관계를 규명하고 Fe^{5+} 이온에 의한 CO현상의 존재에 대하여 연구하였다.

2. 실험 내용

단결정(Single crystals) $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)은 floating zone(FZ) 방식으로 제조 되었다. 시작물질로는 Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , $SrCO_3$ 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 를 사용하였으며 공기중 1000°C에서 12시간씩 두 번 소결 하였다. 소결한 분말을 직경 $2r=0.5$ cm의 원통 막대 형태로 만들어 산소 분위기에서 1260°C에서 24 시간 소결 하였다. 결정 성장은 두개의 halogen 전구와 두개의 반 타원 형태의 focusing mirrors를 사용한 Floating zone(FZ) furnace를 이용하였다⁸⁾. Feed와 seed의 속도는 약 2 mm/hr를 유지하였으며 산소압력은 6 에서 8.5 기압(atm)을 유지하였다. Melt-grown기법으로 얻은 시료의 결정구조는 x-ray 회절선으로 확인 하였다. 포화 자화 값은 SQUID magnetometer(Quantum Design Inc.)를 이용하여 측정 하였다. Mössbauer spectrum은 등가속도형 전기역학적 장치¹¹⁾를 사용하였다. X-ray 회절은 스캔속도를 분당 2θ값이 0.25°로 매우 느리게하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

$R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)은 모두 단일상이며

Table 1. Structural parameter for $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, and Sm). a_0 and α_R show the lattice parameters obtained by X-ray powder diffraction at room temperature. T_N means Néel temperature

	Structure	a_0 (Å)	α_R (deg)	T_N (K)
$Pr_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$	rhombohedral	5.4592	60.1127	190
$Nd_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$	rhombohedral	5.4573	60.1221	160
$Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$	rhombohedral	5.4559	60.0394	120

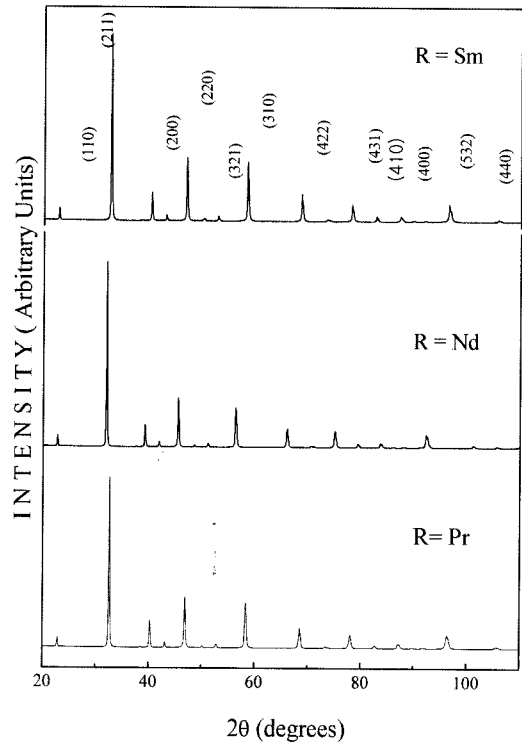


Fig. 1. X-ray diffraction for $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, and Sm).

rhombohedral의 축퇴(distortion)를 보이는 페로스카이트 구조임을 알 수 있었다. 표 1과 그림 1은 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)의 X선 회절 결과와 Riet-vald분석법에 의하여 계산된 결정격자를 나타낸다. $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)의 R자리에 이온 반경이 작은 이온을 치환 할수록 격자상수는 감소하며, 격자 비틀림을 의미하는 tolerance factor(τ)는 R=Pr 일때, 0.992에서 R=Sm인 경우 0.988로 감소한다. 내부 케도의 전자 상태는 이온의 전자수에 의해 영향을 받는다. $Pr_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 Fe 2p케도의 core-level 스펙트럼은 AlK α source를 사용하였다. 그림 2(a)에서 광방출 전자(photoemitted electron)의 비탄

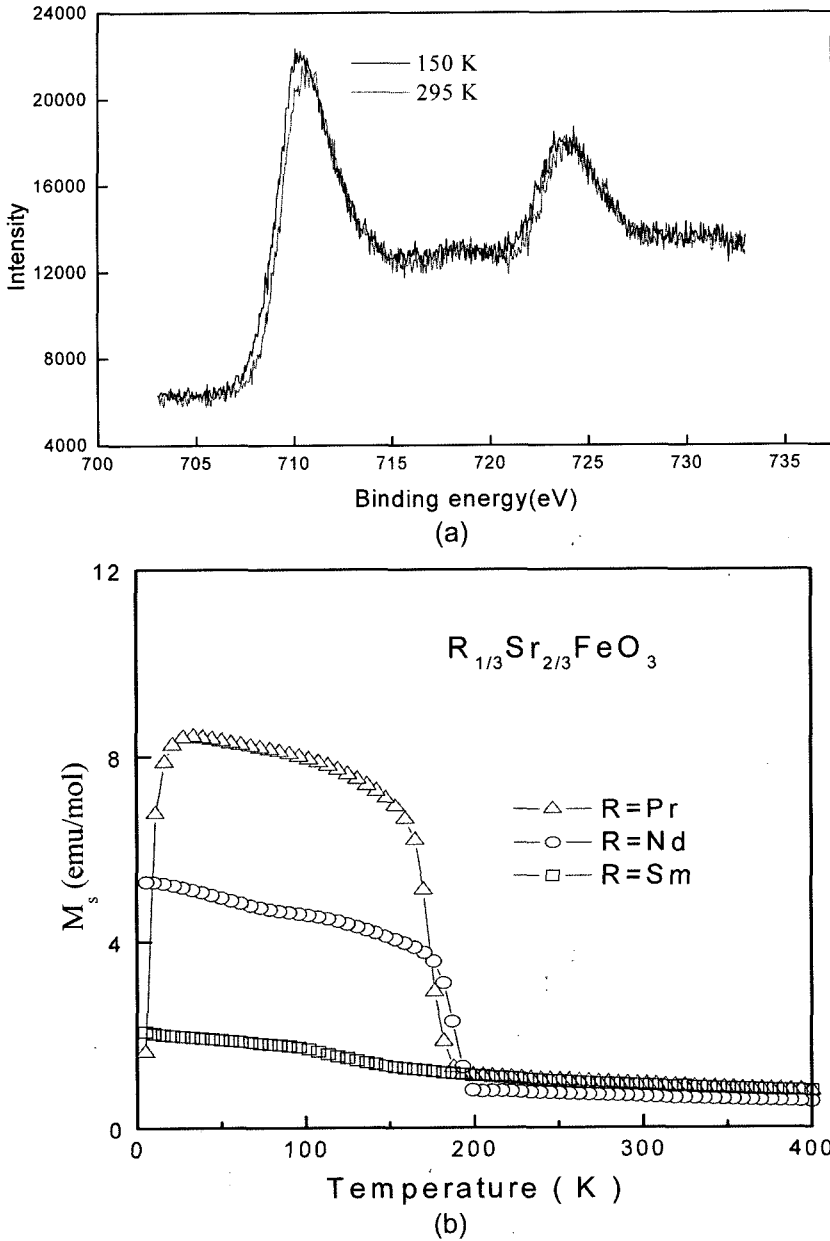


Fig. 2. (a) The Fe 2p core-level spectra for $\text{Pr}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ obtained using an $\text{AlK}\alpha$ source. (b) Temperature dependence of magnetization at $H=100$ Oe for $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R=\text{Pr}$, Nd , and Sm).

성산란으로 background가 점점 증가하는 결합에너지 (binding energy)를 나타내는 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 의 피크(peak)는 710.6 eV에서 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 의 피크는 724.2 eV에서 나타난다. $\text{Pr}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 XPS의 core level 스펙트럼으로부터 Fe^{3+} 양이 감소할수록 결합에너지가 증가함을

알 수 있다. 이들 스펙트럼은 온도가 증가 하면 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 2:1 분포비에서 Fe^{2+} 이온이 증가하면서 Fe^{3+} 이온 감소에 따른 현상이라 볼 수 있다⁷⁾. 그림 2(b)는 $R=\text{Pr}$, Nd , Sm 의 온도에 따른 자화 값을 나타낸다. 포화 자화 값은 스핀캐닝(spin-canting)을 보

이는 반강자성(antiferromagnetic)임을 나타내며 축퇴(distortion)된 페롭스카이트 구조 내에서 전하정렬 상태가 존재함을 알 수 있다. 외부 자기장을 100 Oe 가한 후 측정된 자화값들은 반강자성 정렬에 의한 cusp모양을 나타낸다. $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd)은 온도가 내려감에 따라 $T_{CO}(=T_N)$ 에서 상자성 금속성(paramagnetic metallic)상태에서 반강자성 CO로 상변태가 생긴다. 전하정렬이 존재하는 영역에서 Fe의 전자(valence state)는 $Fe^{3+}(3d^5)$ 과 $Fe^{5+}(3d^3)$ 가 각각 2:1로 존재한다^{10,11)}. 그러나 R=Sm이 치환된 경우 cusp 모양은 명확히 나타나지 않는다. 온도에 따른 자화측정으로는 $Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 전하정렬상을 확인 할 수 없었다. 그림 1(b)에서 R=Sm일 경우 이온 반경의 감소에 따라 격자 축퇴가 증가하며 Néel 온도(T_N)가 낮아짐을 알 수 있다. 격자 축퇴의 증가로 Fe 스핀간의 초교환 상호작용(super-exchange interaction)의 magnitude(J_{AF})가 감소함을 알 수 있다. J_{AF} 의 감소는 전하정렬상이 불안정해짐을 의미한다. T_N 의 감소는 CO전이 온도(T_{CO})역시 저온으로 내려감을 의미하며 J_{AF} 가 더욱 감소 되는 R=Sm와 Gd의 경우 CO 상을 관측할 수 없게 된다. R=Nd가 치환된 경우 Nd

는 7.5 K 이하에서 helimagnetic 구조가 존재하므로 이에 영향으로 $Nd_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 저온에서의 field-cooling(FC)의 자화 곡선값은 0 emu/g 까지 떨어지는 현상을 볼 수 있다.

$R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)의 Mössbauer spectrum은 4.2 K부터 실온까지 측정하였다. 그림 3(a)의 $Pr_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 Mössbauer spectrum은 150 K 이하에서 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 의 2개 세트(set)의 6 line의 Lorentzian으로 분석하였다. 150 K부터 188 K영역에서는 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 의 2개 세트의 6 line외에, 스펙트럼 중앙의 Fe^{4+} 에 의한 1 line의 공명흡수 선이 나타남을 확인할 수 있었다. 스펙트럼 중앙의 1 line은 interatomic d-d 상호작용이, $Fe^{3+}+Fe^{5+}$ 에서 $Fe^{4+}+Fe^{4+}$ 로 전이 되어 나타나는 것으로, 산소의 2p궤도의 hybridization에 영향을 받는다. Néel 온도는 Mössbauer 측정결과 190 K로 결정 하였다. T_N 이상에서 Mössbauer spectrum은 2개의 Lorentzian으로 분석하였다. 이때 이성질체 이동값(δ)으로부터 철이 +3가와 +4가로 존재함을 알 수 있었다. $Pr_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 전하분포(charge disproportionation, CD)는 150 K이하에서는 두 종류의 철 이온 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 가 2:1의 비로 존재함을 알 수 있었

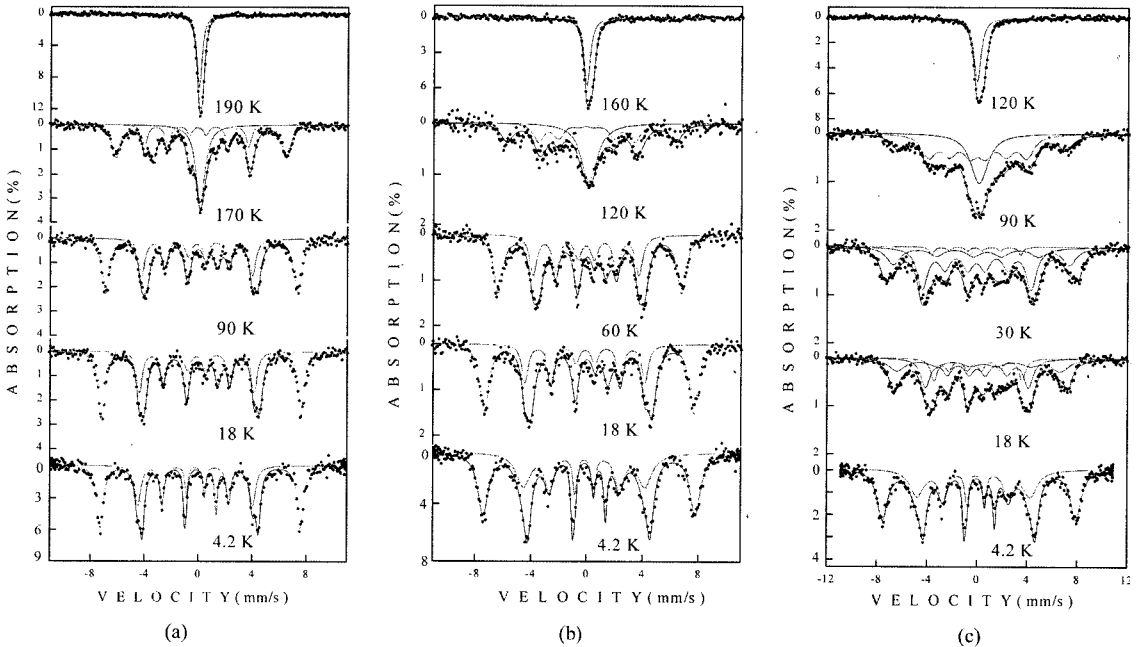


Fig. 3 (a) Mössbauer spectra for $Pr_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ from 4.2 K to Néel temperature. (b) Mössbauer spectra for $Nd_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ from 4.2 K to Néel temperature. (c) Mössbauer spectra for $Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ from 4.2 K to Néel temperature.

다. $\text{Pr}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 내에서 Fe^{4+} 이온은 150 K부터 함께 존재함을 알 수 있다. Mössbauer spectrum 중앙의 약 0 mm/s에서의 선폭이 매우 두꺼운 1개의 공명흡수선은 O 2p와 Fe^{4+} 의 e_g state 사이의 전자전이(charge-transfer)로 볼 수 있다. 철의 4가(tetravalent) 이온의 면적비는 13%에서 66%로 온도가 상승함에 따라 증가한다. 철의 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온의 면적비는 Néel 온도 190 K에서 1:2임을 알 수 있었다.

$\text{Pr}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 초미세 자기장은 188 K에서 382 kOe로 매우 높은 값을 유지하지만 Néel 온도인 190 K에서 갑자기 사라짐을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 전자전이의 좋은 증거로 볼 수 있다. 그림 3(b)는 4.2 K에서 160 K까지 측정된 $\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 Mössbauer spectrum 이다. 이 경우 역시 저온에서 두 종류의 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 이온의 면적비는 2:1이며 Fe^{4+} 이온은 105 K 이상에서 존재한다. $\text{Nd}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 초미세 자기장 값은 T_N 에서 역시 갑자기 사라지므로 이를 전자전이 온도라고 볼 수 있다. 전하정렬 비정렬의 전이 온도는 Néel 온도인 160 K로 볼 수 있다. 그림 3(c)는 $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 4.2 K에서 120 K까지의 Mössbauer spectrum이다. 철의 3d 껍질 전자의 스크린(screen) 효과는 nucleus yields가 이성질체 이동 값(isomer shift)의 함수임을 의미하며 이온의 전자가 증가 할수록 이성질체 이동값은 감소함으로 알 수 있다. 철이 high spin 상태에 있다면 전자가 +3, +4, 그리고 +5일 때, 스핀은 $S = 5/2, 2, 3/2$, 임을 나타낸다. 초미세 자기장 값 역시 철의 전자가 +3에서 +4 또는 +5로 전이 될 때 점진적으로 감소한다. $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 4.2 K에서의 Mössbauer spectrum은 6개의 Lorentzian이 3개 세트로 구성되어 있다. 철은 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 로 존재하며 이때 Fe^{3+} 의 경우 산소 결합에 의한 부격자가 존재함을 알 수 있다. 또한 이때 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 의 면적비는 2:1로 $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 내에서 CO 현상의 한 증거로 볼 수 있다. 한편, 18 K부터 90 K까지는 4 set의 6 Lorentzian으로 분석하였다. spectrum에서 4개의 isomer shifts(δ)값은 Fe^{3+} , Fe^{4+} 그리고 Fe^{5+} 를 나타낸다. $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 spectra는 90 K에서 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 를 나타내는 3 set의 6 line과 low spin(LS)을 갖는 Fe^{4+} 이온의 중앙의 1 line으로 구성되었다. Fe^{4+} 이온의 면적비는 28%에서 66%로 온도가 증가 할수록 늘어남을 알 수 있다. 반면 Fe^{5+} 이온은 21%에서 0%로 감소하였다. Néel 온도(T_N)는

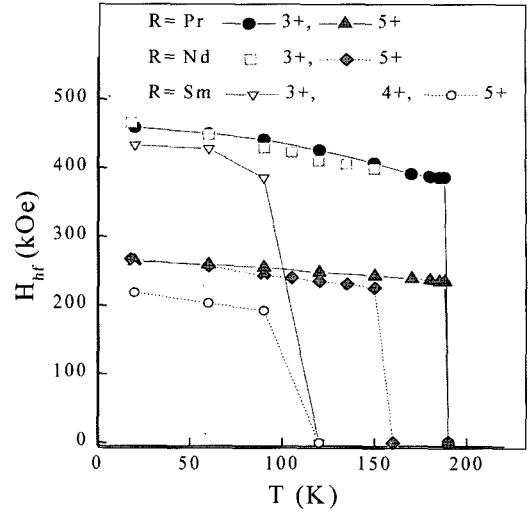


Fig. 4 Temperature dependence of magnetic hyperfine fields for $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (R=Pr, Nd and Sm).

120 K로 결정하였다. Néel 온도에서 Mössbauer spectrum은 3개의 Lorentzian으로 분석하였다. Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온이 갖는 면적비는 120 K 이상에서 1:2로 계산되었다. $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 내에서 초미세 자기장 값의 변화는 90 K 이하에서는 변화가 매우 천천히 진행됨을 알 수 있다. 이는 저온에서 전하정렬상이 존재하기 때문이다.

그림 4는 $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (R=Pr, Nd, and Sm)의 초미세 자기장 값의 변화를 나타낸다. 일반적으로 초미세 자기장의 변화는 Brillouin function을 따른다. 그러나 Néel 온도 이하에서의 초미세 자기장의 감소는 매우 천천히 일어남을 알 수 있으며 Néel 온도에서 400 Oe 정도의 큰 field가 갑자기 사라짐을 알 수 있다. 한편, $\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 내에서 초미세 자기장 값의 변화는 Néel 온도 근처에서 R=Pr, Nd가 치환된 시료보다 매우 완만한 경향을 보이거나 90 K 이하에서는 초미세 자기장의 변화가 매우 천천히 진행됨을 알 수 있다. 즉, Brillouin function을 따르지 않는 것을 확인 할 수 있다.

이들 결과들로부터, Fe^{5+} 이온은 축퇴(비틀림)가 큰 spin canting 구조에서 많이 존재하며 격자의 대칭성이 잘 유지될수록 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다. 격자 대칭성에 기여하게 되는 요인은 R-site 내에 도핑 이온(doping ion)의 양과 이온 환경에 영향을 받게 되며 아울러 산소 결합 문제도 고려된다. 특히 결합

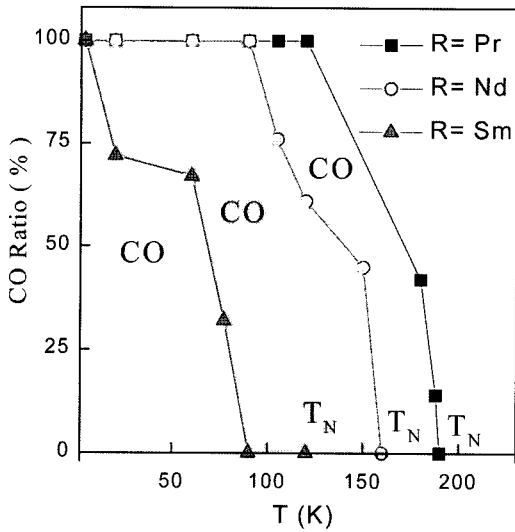


Fig. 5. Temperature dependence of charge ordering phase for $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, and Sm).

각(bond angle, $\angle Fe-O-Fe$)은 이온 반경이 감소할수록 줄어들다. 또한 산소 결합 양이 증가 할수록 축퇴가 작아지게 되며 격자 대칭 함수 (τ)는 감소한다. 이러한 결정의 축퇴 정도는 Fe^{5+} 형성에 영향을 준다. 그림 5는 단결정 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, Sm)의 CO 전이의 온도에 따른 비열 phase diagram으로 나타낸 것이다. 자기적 특성의 측정은 SQUID와 Mössbauer spectrum을 이용하였다. rhombohedral의 격자 비틀림은 R-site의 이온 반경이 감소되면서 O 2p와 Fe 3d 혹은 one electron band width 사이의 hybridization이 감소되면 증가하게 된다. Néel 온도와 전하정렬 온도는 R=Pr 인 경우 190 K에서 for R=Sm인 경우 120 K로 감소하였다. 보고된 바에 의하면 CO 전이는 optical spectrum과 비저항 측정으로 R=Sm과 Gd 에서 존재 하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 $Sm_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 의 경우 120 K 이하에서 Fe^{5+} 이온의 Mössbauer 공명 흡수선을 발견할 수 있었다. FeO_6 octahedral site의 breathing type distortion은 crystal field나 p-d hybridization에 의해 에너지 갭(gap)이 생겨 Fe^{5+} 의 이온이 존재하게 되며 아울러 CO상태가 존재하게 된다. R=Sm의 경우, Bohr magnon값은 0.84로 Pr의 3.58 Nd의 3.62보다 매우 작다. 그럼에도 불구하고 Sm이 치환된 시료에서 CO 상이 크게 감소하는 현상을 보이는

것은 CO 현상이 R 자리 이온의 반경에 의한 격자의 distortion과 더욱 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 이온 반경이 작은 Sm이온의 치환이 격자 구조의 뒤틀림에 의한 hybridization의 감소를 가져오게 되는데 이로 인해 ordered한 상태가 사라지게 됨을 알 수 있다. 한편, Sm이 치환된 시료의 경우 Fe^{4+} 이온은 넓은 energy 분포를 가지므로 Fe^{4+} 의 분포가 많은 경우 CO전이를 optical spectrum 등에서 명확히 확인할 수 없다. 그러나 Mössbauer spectrum 측정 결과, 4.2 K에서 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 이온이 2:1의 분포를 보이는 전하분포를 확인 할 수 있었다. 아울러 온도가 증가함에 따른 부분적인 정렬상을 분석할 수 있었다. 이들 결과들로부터 CO현상은 p-d hybridization에 의해 결정이 됨을 알 수 있으며 t_{pd} 는 치환이온의 반경에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 floating zone(FZ)방법을 이용하여 단결정 $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ (R=Pr, Nd, and Sm)을 제조하여 결정 구조 내 도핑이온에 따른 전하정렬 현상을 연구하였다. $R_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 내에서 Fe^{3+} , Fe^{4+} , Fe^{5+} 이온이 함께 존재함으로써 전하정렬, 비정렬 상이 함께 존재함을 알 수 있었다. 초미세자기장 값이 Fe^{4+} 이온의 경우 low spin에 해당하는 매우 작은 값을 가지며 0 mm/s 근방의 한 개의 공명 흡수선을 보이기도 하는데 이러한 Fe^{4+} 이온은 산소의 결합에 의해 생성되면서 주위 이온의 hybridization에 영향을 주게 되는 것을 확인 하였다.

참고문헌

1. Y. Tokura: *Physica B* **237-238** (1997) 1.
2. Y. R. Uhm, W. W. Kim and C. K. Rhee: *Phys. Stat. Sol. A* **201** (2004) 1934.
3. M. Bimbi, G. Allodi, R. De Renzi, G. Mazzoli, H. Berger and A. Amato: *Physica B* **374-375** (2006) 51.
4. T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 326.
5. E. Garcia-Gonzalez, M. Parras, J. M. Gonzalez and M. Vallet-Regi: *J. Solid State Chem.* **124** (1996) 278.
6. J. Q. Li, Y. Matsui, S. K. Park and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 297.
7. Y. R. Uhm and C. S. Kim: *J. Appl. Phys.*, **89** (2001)

- 1344.
8. Y. R. Uhm, K.-T. Park, Y. Tokura and C. S. Kim: J. Korean Phys. Soc. **37** (2000) 430.
9. Y. R. Uhm, S. j. Kim, C. W. Lee, S. R. Yoon and C. S. Kim: J. magn. Mater. **254-255** (2003) 595.
10. Y. R. Uhm, J. C. Sur and Chul Sung Kim: J. Magn. Mater. **215-216** (2000) 554.
11. A. Chainani, M. Mathew and D. D. Sarma: Phys. Rev. B **48** (1993) 48.
12. A. D. Al-Rawwas, C. E. Johnson, M. F. Thomas, S. E. Dann and M. T. Weller: Hyper. Inter. **93** (1994) 1521.