

A サイト置換したダブルペロブスカイト型酸化物 $A_2B'MoO_6$ の熱電特性

菅原 徹^{*1,†}, 大瀧 倫卓^{1,*2}, 相馬 岳^{*3}

(平成20年5月8日 受理)

Thermoelectric Properties of Double-perovskite Oxide $A_2B'MoO_6$ with A-site Substitution

Toru SUGAHARA, Michitaka OHTAKI, and Takeshi SOUMA

[†]E-mail of corresponding author : sugahara@mm.kyushu-u.ac.jp

Doping effects of Ba, La and Sr for the A-site in double-perovskite type oxide $A_2B'MoO_6$ ($A = Sr, Ca, B' = Fe, Mn$) are investigated on the thermoelectric properties of the oxides. The Seebeck coefficient, S , shows that all the samples of the Sr_2MnMoO_6 and Ca_2FeMoO_6 systems under investigation are n-type over the whole temperature range measured. In both La- and Ba-doped Sr_2MnMoO_6 systems, the dimensionless figure-of-merit, ZT , of the samples increased with increasing temperature. The thermal conductivity, κ , shows a general trend in which the value decreases from ca. 1 W/mK at room temperature to ca. 0.7 W/mK at 1100 K. As a consequence, the ZT values of 0.08 was obtained for $Sr_{1.7}Ba_{0.3}FeMoO_6$ at 1000 K. In the Ca_2FeMoO_6 system, $S^2\sigma$ of $Ca_{1.8}Sr_{0.2}FeMoO_6$ reached ca. $3.5 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$, being the largest of all samples in this study. However, the highest ZT value of the sample was 0.06 at 1200 K.

Key words : *Thermoelectric conversion, double-perovskite oxide, electrical conductivity, thermal conductivity, Seebeck coefficient*

1. 緒言

エネルギー問題が深刻化する現代、自動車排熱や産業廃熱の有効利用の観点から、熱電発電が注目されている。熱電変換は、固体物質の Seebeck 効果とペルチェ効果により熱エネルギーを電気エネルギーに、直接変換する技術である。このようなエネルギーコンバータは、蒸気発電機や冷蔵庫のような機械的に動く部分がなく、高い信頼性があるとともに無振動、無排出、無騒音で、さらに変換材料の寿命が長く環境負荷が少ないといった利点を有する。しかしながら、現在特定の領域で実用化されている熱電材料は Bi や Te, Se, Pb のような重元素から成り、高温雰囲気における耐久性・毒性など、その普及にあたって多くの問題を抱えている。一方、酸化物は高温においても安定なものが多く、高い信頼性と低コストという特長をもち、現行の熱電材料に代わるものとして注目されている。¹⁾ 熱電変換材料の変換効率は無次元性能指数 ($ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$) で表わされる。ここで、 S は Seebeck 係数、 σ は導電率、 κ は熱伝

導率および T は絶対温度であり、 $ZT \geq 1$ が実用化水準と言われている。

当研究室では、多結晶酸化物において、p 型では $NaCo_2O_4$ ($ZT = 0.78$), $Ca_3Co_2O_6$ 系 ($ZT = 0.14$)^{2,3)}, n 型では $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ($ZT = 0.3$)⁴⁾, $CaMnO_3$ 系 ($ZT = 0.16$)⁵⁾ が高温用熱電酸化物材料として有望である事を見出し、既に報告している。しかし、それらの酸化物は実用化レベルを未だ達成していない。特に、n 型酸化物熱電材料の性能は、p 型のそれを大きく下回っている。これらの背景から、n 型の新規熱電変換材料の探索が急がれている。

我々は新規 n 型熱電材料として、ダブルペロブスカイト型酸化物 ($A_2B'B''O_6$: $A = Sr, Ba, La$ $B' = Fe$ $B'' = Mo$) の合成及びその熱電物性の A サイト置換効果を評価し、比較的高い熱電性能を示す材料として、既に報告した。⁶⁾ 特に、 Sr_2FeMoO_6 (SFMO) の A サイトに少量の Ba を添加した試料は導電率の上昇とともに、Seebeck 係数が大幅に増大した。これらの物性変化は、Sr よりもイオン半径の大きい Ba を少量添加することにより、SFMO に存在するアンチサイト欠陥の減少と結晶格子の変調によるバンド構造の変化によって説明された。

^{*1}物質理工学専攻

^{*2}科学技術振興機構

^{*3}科学技術振興機構 (高松工業高等専門学校)

これらのダブルペロブスカイト型化合物は Fig. 1 に示すように、アルカリ土類か希土類金属イオンが A サイトを占有し、遷移金属が B' と B'' サイト (ペロブスカイト型化合物の B サイト) を選択的に占有する.^{7,8)} また、この物質は電子の一方のスピバンド構造は半導体的、他方のスピバンド構造は金属的な電子構造を持つという half-metal と呼ばれる珍しい電氣的構造を有する. 言い換えれば、Fermi レベル E_f 付近でスピ 分極する. つまり、100% のスピ 偏極を有する化合物であり、^{9,10)} 二重交換相互作用に起因する強磁性を示す. また、高い伝導性を示すことも報告されている.^{11,12)} 我々が既に報告した^{6,13)}、SFMO 系 Ba 置換試料は 0.7 ~ 1.0 W/mK と非常に低い熱伝導率を示した. これは、ダブルペロブスカイト型化合物の 2 種類の B サイト遷移金属によるフォノン散乱によるものであると考えられる. 本研究において我々は、SFMO と同じく half-metal ダブルペロブスカイト型化合物であり、Fe と類似したイオン半径と原子価を有する Mn を B サイトに含む $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ と、Sr よりイオン半径が小さい Ca を有する $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeMoO}_6$ の 2 種類のダブルペロブスカイト型化合物 ($\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ $M = \text{Ba, La, Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeMoO}_6$) について、その A サイトの部分置換による熱電変換特性を検討致した.

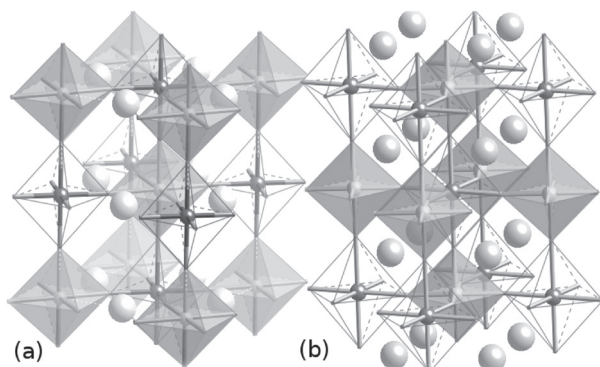


Fig. 1. The crystal structure of double-perovskite, (a) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and (b) $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$. Fe/Mn and Mo atoms are at the centers the octahedra of O atoms.

2. 実験

ダブルペロブスカイト型化合物 ($\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$, $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeMoO}_6$) は固相法で合成した. 試料の原料 (SrCO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , MoO_3) をそれぞれ化学量論比で秤量し、ロッキングミルで 1h 混合後、ボールミルで 24 h 粉碎及び混合し、金型で一軸加压成型し、等方静水加压成型を行った後、Ar + 5% H_2 雰囲気中、

1223 ~ 1273 K で 4 ~ 10 h 焼結し試料を得た. また、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeMoO}_6$ 試料は一次焼結後、乳鉢で粉碎及び混合し、再度、金型で一軸加压成型、等方静水加压成型を行った後、Ar + 5% H_2 雰囲気中、1473 ~ 1543 K で 6 ~ 10 h 二次焼結し試料を得た.

焼結した試料は Rigaku RINT 2200 粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (Cu K α 線 40kV 40mA) を用いて常温で測定を行った. 結晶構造及び格子定数は、Rietveld 解析により精密化した. 導電率 σ と Seebeck 係数 S は オザワ科学 RZ2001i を用い、それぞれ直流四端子法、定常法、により Ar 中で同時に測定した. また、熱伝導率 κ は、試料の嵩密度を常温で測定し、熱拡散率 α 、比熱 C_p の温度依存測定により算出した. 熱拡散率 α は 京都電子工業 LFA-502 を使用し、レーザーフラッシュ法により測定した. Hall 係数測定によるキャリア濃度、 n 、と Hall 移動度 μ_H は、van der Pauw 法により、Hall 抵抗、 R_H 、を測定し、電気抵抗率と Hall 係数から算出した. 熱重量測定および示差熱分析 (TG/DTA) は、常温から 1573 K まで島津 DTG-60/60H を用いて同時に測定した.

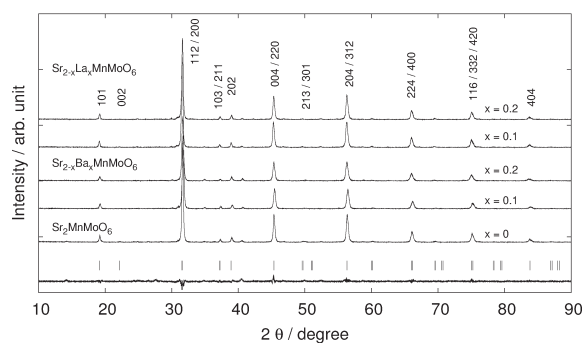


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{FeMoO}_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) ($M = \text{Ba, La}$).

3. 結果と考察

3.1 $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ 系

$\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ (SMMO) 系の常温での粉末 X 線回折 (XRD) 測定結果を、Fig. 2 に示す. Ba, La 両置換において、不純物に起因するピークは観察されず、ほぼ単相が得られた. 空間群 $I4/m$ を仮定し RIETAN-2000¹⁴⁾ を用いて Rietveld 解析により結晶構造の精密化を行なった. この解析に用いた基本的な構造情報は、Poddar ら¹⁵⁾ や Sher ら¹⁷⁾、Zhang ら^{16,18-20)} の文献を参照した. そのとき、この物質が有する Mn/Mo アンチサイト欠陥を考慮するフィッティングを行なった. 精密化後の構造データは、Table 1 に示すが、この結果によると、Ba, La 置換試料ともに A サイトの置換量の増大により a, c 軸が増大し格

子体積, V , が増大していることが観察された.

Ba 置換試料では, 2 価の Sr よりイオン半径の大きい Ba を置換することで格子定数が増大すると考えられる. しかし, 3 価の La のイオン半径は Sr と比較すると少し小さい. よって, La 置換試料の格子定数の増大は一見イオン半径では議論出来ないように思われる. しかしこれは, B サイト遷移金属イオンの原子価数が影響していると考えれば説明出来る. つまり Sr を La に置換する事により, Mn, Mo の原子価数が減少し, それらのイオン半径が増大したと考えられる. また, アンチサイト欠陥の存在は 10% 未満であり, Ba, La 置換試料ともに置換量に対してほとんど変化しなかった. 特に, La 置換試料は 1% 未満の変化量であった. 遷移金属元素と酸素の結合距離やその角度は, 置換量が増加するにつれて伸縮し, その置換量依存は観察できなかった. このことから, 遷移金属元素の価数が安定していないことが推測される.

Figure 3 に Sr_2MnMoO_6 系の導電率の Arrhenius プロットを示す. Ba 置換試料の導電率は常温で ~ 0.2 S/cm であり, 温度上昇とともに増大する半導体的温度依存性を示した. これは, SFMO 系の $\sim 10^3$ S/cm と比較して非常に低い. この理由は, アップスピンのバンド構造が金属的であるのに対し, ダウンスピンのバンド構造が絶縁体的であることが影響していると考えられる.²¹⁾ 導電率の置換依存性は $x = 0.1, 0.2$ と置換量が増加するにつれて増大した. この結果は, 酸素欠損の増大で説明出来る. つまり, Ba の置換量が増大するにつれて酸素欠損が増大しキャリア濃度が増加し導電率が増大したと考えられる. 一方, La 置換試料では, 常温で $0.2 \sim 0.5$ S/cm であり, これらもまた半導体的温度依存性を示した. また, La 置換によるはっきりとした依存性は観察されなかった. 通常, n 型半導体において, Sr より原子価数の多い La を置換する事は, 担体である電子をドーピングすることであり導電率は増加する. しかし, La 置換量の増大にともない遷移金属元素の価数が減少し, 意図した程キャリアドーピングが進行しなかったと考えられる. また, 全ての試料で 700 K 付近に観察される極小は TG/DTA 測定により原因を調べたが, 完全な雰囲気制御をすることができず不明であった. しかしながら, この試料は還元雰囲気により合成されることを考慮すれば, この温度は酸化還元反応の転移温度である可能性が考えられる.

Figure 4 に Ba, La 両置換の Seebeck 係数, S , の温度依存を示す. 全ての試料において負の値を示し,

n 型半導体であることが示された. また, その絶対値は温度上昇とともに増加している. Ba 置換試料では, Ba 置換量の増加とともにその絶対値は減少した. これは, 酸素欠損の増大により, キャリア濃度が増大したことに起因する.

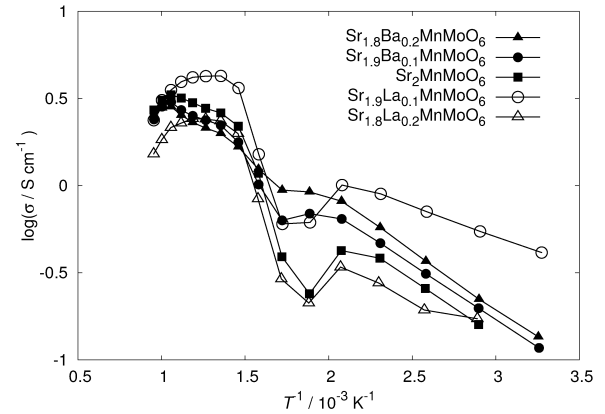


Fig. 3. The arrhenius plots for the electrical conductivitys of $Sr_{2-x}M_xMnMoO_6$ ($M = Ba, La$) ($0.0 \leq x \leq 0.2$).

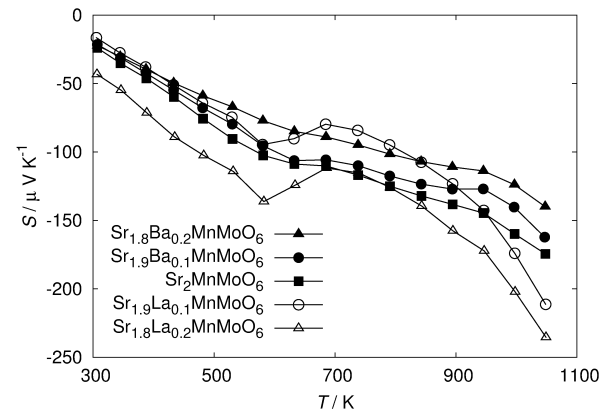


Fig. 4. The Seebeck coefficient of $Sr_{2-x}M_xMnMoO_6$ ($M = Ba, La$) ($0.0 \leq x \leq 0.2$) as a function of temperature.

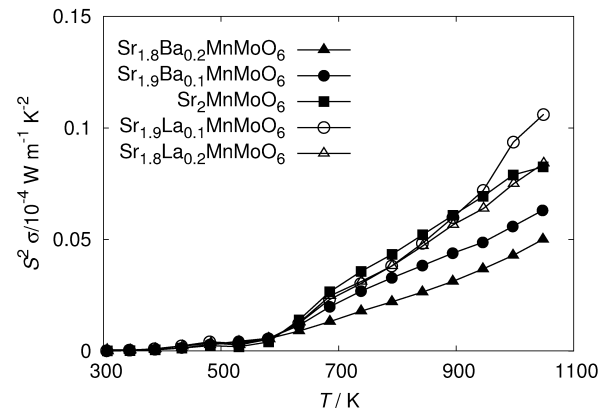


Fig. 5. The power factor of $Sr_{2-x}M_xB'MoO_6$ ($M = Ba, La$) ($0.0 \leq x \leq 0.2$) as a function of temperature.

Table 1. Structural parameters for $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.2$) as obtained from the Rietvelt refinement of the Powder X-ray diffraction data at 300 K. All compounds adopt the $I4/m$ space group

	$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$	$\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{MnMoO}_6$		$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$	
		0.1	0.2	0.1	0.2
a, b (Å)	5.65234(4)	5.6577(5)	5.66627(7)	5.65750(8)	5.6594(5)
c (Å)	7.9968(9)	8.0042(6)	8.0222(7)	8.0002(8)	8.0024(4)
α, β, γ (°)	90	90	90	90	90
V (Å ³)	255.492(4)	256.217(7)	257.567(7)	256.067(6)	256.313(3)
O_{8h} x (Å)	0.3151(9)	0.3105(4)	0.3138(3)	0.3128(0)	0.3091(5)
O_{8h} y (Å)	0.1267(5)	0.2191(4)	0.2253(1)	0.2134(8)	0.2113(4)
O_{4e} z (Å)	0.2713(5)	0.2806(6)	0.2764(5)	0.2828(1)	0.28964(4)
Mn- O_{8h} (Å)	2.162	2.148	2.184	2.134	2.117
- O_{4e} (Å)	2.170	2.244	2.211	2.262	2.316
Mo- O_{8h} (Å)	1.912	1.915	1.876	1.939	1.956
- O_{4e} (Å)	1.829	1.754	1.788	1.737	2.316
Fe- O_{8h} -Mo (°)	157.63(9)	159.21(2)	159.80(3)	157.81(4)	157.82(8)
R_{wp} (%)	18.28	17.59	20.59	18.74	18.55
R_{exp} (%)	10.93	9.87	11.59	10.70	10.51

一方, La 置換試料では, La 置換量の増加とともにその絶対値は増大し, $x = 0.2$ 試料では 1000 K において $\sim -250 \mu\text{V}/\text{K}$ に達した. SMMO 系の出力因子, $S^2\sigma$, の温度依存性を上記の結果から算出し, Fig. 5 に示す. これは, 熱電特性の電気的寄与を示し, 熱電変換における出力電力に対応する. Ba, La 両置換試料の温度依存性は, 導電率の半導体的挙動と Seebeck 係数の増大によって 600 K 以上で急激に増大した. また, Ba 置換量の増加にともない Seebeck 係数が減少したため出力因子も減少した. 一方, La 置換では, 置換量の増加とともに導電率が減少し, Seebeck 係数がほぼ変化しなかったため, 出力因子は無置換試料を下回った. La 置換量 $x = 0.1$ 試料において 1000 K で出力因子は $0.12 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}$ を示した. 熱伝導率, κ , は熱電材料の評価するもうひとつの重要なパラメータである.

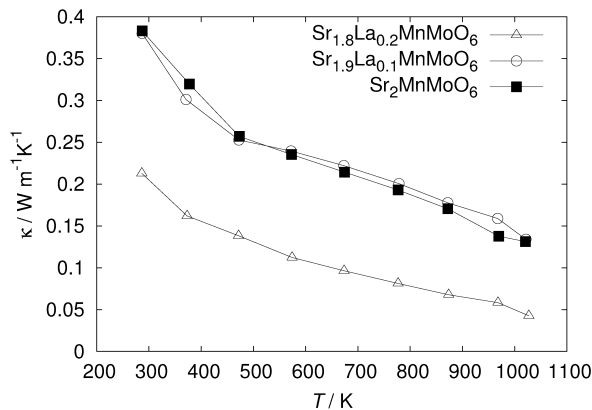


Fig. 6. The thermal conductivitys of $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ ($M = \text{Ba}, \text{La}$) ($0.0 \leq x \leq 0.2$) as a function of temperature.

Figure 6 に示す La 置換試料の熱伝導率は, 一般的な金属酸化物と比較して非常に低い値を示した. また, その温度依存は単調に減少した. しかし, わずかな置換量では, ほとんど変化が表われず, 熱伝導率の置換依存性を調査するには, A サイトの Sr を全域で置換するべきであると考えられる. しかしながら, この非常に低い熱伝導率は, SMMO の構造, つまりダブルペロブスカイト構造の遷移金属サイトの 2 種類の金属による, 格子振動の振幅の変化, つまり, フォノン散乱に起因していると考えられる. この低い熱伝導率は, ダブルペロブスカイト型造が潜在的に低い熱伝導率を有する可能性を示唆した.

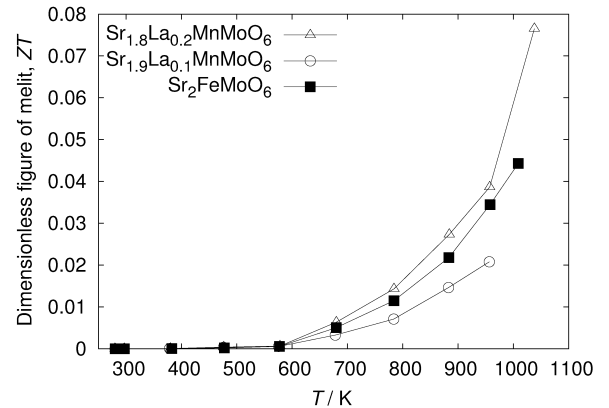


Fig. 7. The dimensionless figure of merit of $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ ($M = \text{Ba}, \text{La}$) ($0.0 \leq x \leq 0.2$) as a function of temperature.

3.2 $Ca_{2-x}Sr_xFeMoO_6$ 系

$Ca_{2-x}Sr_xFeMoO_6$ (CFMO) 系は, Fig. 8 に示すように, $x = 0 \sim 0.3$ のすべての組成でほぼ単相試料が得られた. Fig. 9 に示すように, 導電率は, すべての試料において金属的温度依存性を示した. また Sr 置換によって, 導電率は常温で大幅に増大したものの, 高温では無置換試料とほぼ同じ値に収束した.

Seebeck 係数はどの試料もすべての測定温度範囲で負の値を示し n 型半導体であった. また, Seebeck 係数は $x = 0.1, 0.2$ 置換試料において置換による変化はほとんど観察されなかった. これらの結果から出力因子は Sr 置換量の増加と共にわずかに増加した. Table 2 に示されるように, Hall 係数測定から CFMO 系は 10^{21} cm^{-3} 程度の大きなキャリア濃度を有することがわかった. CFMO 系の熱伝導率は温度上昇とともに, 単調に減少した. しかし, その値は $3 \sim 5 \text{ W/mK}$ 程度であり, 一般的な酸化物の熱伝導率とほとんど変わらない値であった. これは, SFMO や SMMO 系の熱伝導率と比較すると数倍程度高い値である. この理由は A サイトカチオンの Ca が Sr と比較して軽いためと考えられる.

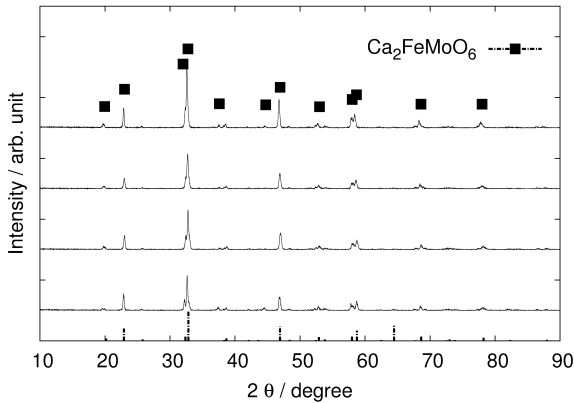


Fig. 8. Powder X-ray diffraction patterns of $Ca_{2-x}Sr_xFeMoO_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$).

Table 2. Data of $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_6$ and $Ca_{2-x}Sr_xFeMoO_6$ measured by Hall coefficient. ρ_e , R_H , n , μ_H are Electrical resistivity, Hall coefficient, carrier concentration, Hall mobility.

x	$\rho_e / 10^{-4} \Omega\text{cm}$	$R_H / 10^{-3} \text{ cm}^3\text{C}^{-1}$	$n / 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$\mu_H / \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$
0.0	5.67	1.14	5.5	2.0
0.1	5.10	1.18	5.3	2.3
0.2	5.08	1.07	5.8	2.1
0.3	5.04	1.00	6.2	2.0

この系の無次元性能指数を Fig. 11 に示すが, 900 K より高温での出力因子の増大に起因して, いずれの試料も急激に増大した. しかし, $x = 0.2$ において 1000 K で $ZT = 0.06$ に留まった.

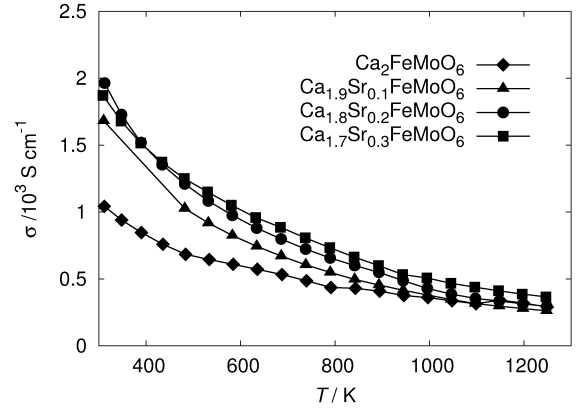


Fig. 9. The electrical conductivitys of $Ca_{2-x}Sr_xFeMoO_6$ as a function of temperature.

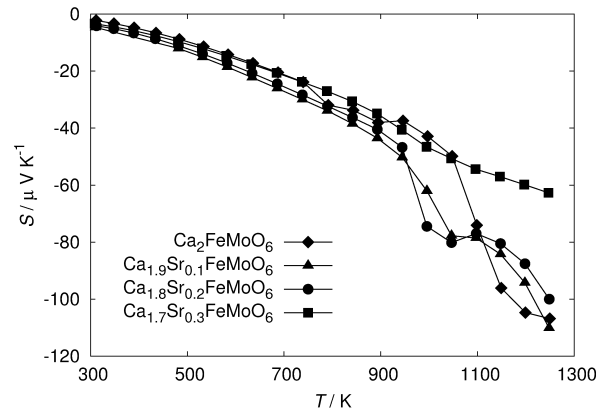


Fig. 10. The Seebeck coefficient of $Ca_{2-x}Sr_xMoO_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) as a function of temperature.

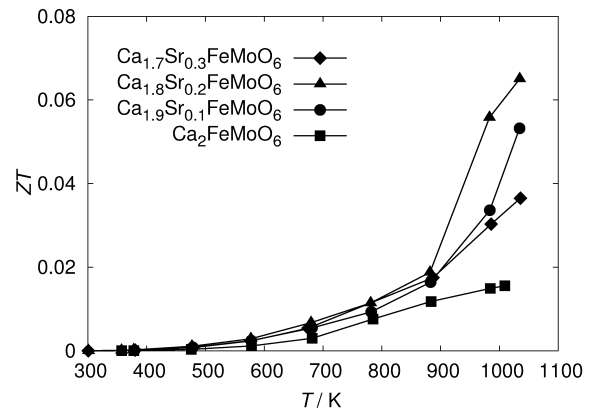


Fig. 11. The dimensionless figure of merit of $Sr_{2-x}M_xB'MoO_6$ of $Ca_{2-x}Sr_xMoO_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) as a function of temperature.

4. 結 言

ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{MnMoO}_6$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{La}$), $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeMoO}_6$ の常温から 1300 K までの熱電変換特性をその A サイトの部分置換効果とともに検討した。

SMMO 系において Ba 置換試料では、置換量の増加とともに出力因子が減少した。置換量の増加に伴って導電率は増大し、Seebeck 係数は減少した。これは酸素欠陥の増大によるキャリア濃度の増加で説明した。一方、La 置換試料では、出力因子の置換量に対する依存性は、観察できなかった。これは、遷移金属元素の価数の増減で説明できる。また、SMMO 系の熱伝導率は、一般的な金属酸化物と比較して非常に低い値を示した。これらの結果から、SMMO 系 La 置換試料の無次元性能指数は 1000 K において 0.08 を示した。

CFMO 系では、常温の導電率は Sr 置換量の増加に伴って急激に増大した。しかしながら、その値は高温でほぼ同じ値に収束した。Seebeck 係数は、n 半導体を示し、その絶対値は温度上昇とともに増大した。また、Sr 置換量が $x = 0.1, 0.2$ 増大するとともに増大したが、 $x = 0.3$ において減少した。結果的に出力因子は、900 K 付近からの Seebeck 係数の急激な増大に伴って急激に増大し、1200 K で 3.5 W/mK^2 に達した。この系の熱伝導率は $4.5 \sim 3.0 \text{ W/mK}$ 程度であった。この値は一般的な金属酸化物の値であった。SFMO や SMMO よりも高い値を示した理由は A サイトカチオンの Ca が Sr と比較して軽くフォノンがあまり散乱されていないことが示唆される。この結果により、A サイトカチオンの原子質量も熱伝導率に強く関係することが理解された。本研究の結果から、ダブルペロブスカイト酸化物 $\text{A}_2\text{B}'\text{MoO}_6$ が、比較的高い導電率を示しながら、非常に低い熱伝導率を持つ結晶構造を有し、熱電変換材料として比較的高い潜在能力を有することが示唆された。

参 考 文 献

- Ohtaki, M., Ogura, D., Eguchi, K., Arai, H. *Proc. 12th Int. Conference on Thermoelectrics*, 212 - 217 Yokohama (1993).
- Ngo Van Nong, Ohtaki, M. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, 31, 2 399 (2006).
- Ngo Van Nong, Ohtaki, M. *Solid State Com.* 139, 232, (2006)
- Ohtaki, M., Ogura, D., Eguchi, K., Arai, H. *J. Appl. Phys.*, Vol. 79 1816 (1996).
- Ohtaki, M., et al *J. Solid State Chem.*, **120**, 105-111 (1995).
- Sugahara, T., Ohtaki, M., Souma, T., *Cross Sross Symposium 9th* pp. 137 (2007).
- Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Tomioka, Y., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, Y., *Phys. Rev. B*, Vol. 59 **17** 1159 - 1162 (1999).
- Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Tomioka, Y., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, Y., *Nature*, **395** 677 - 680 (1998).
- C. Zener et al., *Phys. Rev.*, 82 403 (1951).
- M. Bibes et al., *Appl. Phys. Lett.*, 83 2629 (2003).
- Yutoh, Y., Yamamoto, M., Kyboya, H., Sugihara, S., Yamauchi, H., *Elect. Comm. Jp*, Part 2, Vol. 88 **3** 11 - 18 (2005).
- Feng, X. M., Rao, G. H., Liu, G. Y., Liu, W. F., Ouyang, Z. W., Liang, J. K., *Solid State Comm.*, **129** 753 - 755 (2004).
- Sugahara, T., Ohtaki, M., Souma, T., *J. Ceram. Soc. Jpn* submitted for publication.
- Izumi, F., Ikeda, T., *Mater. Sci. Forum*, **198** 23 - 30 (2000).
- Poddar, A., Das, S., Chattopadhyay, B., *J. Appl. Phys.*, Vol. 95 **11** 6261 - 6267 (2004).
- Zhang, Q., Liu, G.Y., Rao, G.H., *Solid State Comm.*, **138** 294 - 298 (2006).
- Sher, F., Venimadhav, A., Blamire, M. G., Dabrowski, B., Kolesnik, S., Paul Attfield, J., *Solid state Sci.*, **7** 912 - 919 (2005).
- Azad, A.K., Eriksson, S.-G., Khan, A., Eriksson, A., Tsegai, M., *J. Solid State Chem.*, **179** 1303 - 1311 (2006).
- Chmaissem, O., Kruk, R., Dabrowski, B., Brown, D.E., Xiong, X., Kolesnik, S., Jorgensen, J.D., *Phys. Rev. B*, Vol. 62 **21** 14197 - 14206 (2000).
- Moritomo, Y., Xu, Sh., Mashida, A., Hamada, N., Ohoyama, K., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., *Phys. Rev. B*, Vol. 62 **21** 14224 - 14228 (2000).
- I. V. Solovyev, *J. Mag. Mag. Matt.*, 268 194 (2004).