Jurnal Sains Materi Indonesia
Indonesian Journal of Materials Science

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 72 - 76
ISSN : 1411-1098

Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007
Tanggal 26 Juni 2007

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL PADA PADUAN $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-X}Cu_XO_3$ ($0 \leq X \leq 0,20$)

Y.E. Gunanto[1], Budhy Kurniawan[1], A. Purwanto[2] dan Wisnu Ari Adi[2]

[1]Departemen Fisika, FMIPA-UI
Kampus Baru UI, Depok 16424
[2]Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL PADA PADUAN $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$. Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$). Sintesis bahan menggunakan metode reaksi padatan (*solid state method*) dari oksida-oksida penyusun La_2O_3, $CaCO_3$, MnO_2, dan CuO. Campuran ini di*milling* selama 10 jam dan dilakukan proses pemanasan pada suhu 1350 ^oC selama 6 jam. Bahan ini kemudian di*milling* kembali selama 10 jam dan dilakukan proses pemanasan ulang pada suhu 1100 ^oC selama 24 jam. Hasil pengukuran dengan difraksi sinar-X (*XRD*) menunjukkan bahwa sintesis bahan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ memiliki fasa tunggal (*single phase*) dengan struktur kristal *orthorombik*, *space group Pnma* (I-62) dan parameter kisi berturut-turut untuk komposisi x = 0; 0,1; 0,15; dan 0,2 sebagai berikut : a = 5,298(1) Å, b = 7,496(2) Å dan c = 5,316(1) Å, a = 5,309(1) Å, b = 7,505(1) Å dan c = 5,306(2) Å, a = 5,327(8) Å, b = 7,534(8) Å, dan c = 5,326(4) Å, a = 5,334(1) Å, b = 7,535(1) Å dan c = 5,343(2) Å. Penambahan *dopan Cu* ke dalam atom *Mn* memberikan dampak peningkatan panjang ikatan antar atom Mn-Mn dan Mn-O.

Kata kunci : $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$, struktur kristal, panjang ikatan.

ABSTRACT

ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE ON THE $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ COMPOUND. Synthesis and characterization of the Giant Magnetoresistance on the $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ compound have been performed. Synthesis of the $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ material use solid state method from compiling oxides of La_2O_3, $CaCO_3$, MnO_2, and CuO. This mixture is milled during 12 hour and sintered at 1350 ^oC for 6 hour. And then this material is milled return for 10 hours and reheat at 1100 ^oC for 24 hours. The result of x ray diffraction measurement show that the material is single phase i.e. $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ with the crystal structure of *orthorombic*, space group is *Pnma*(I-62) and lattice parameter are a = 5.298(1) Å, b = 7.496(2) Å, dan c = 5.316(1) Å, a = 5.309(1) Å, b = 7.505(1) Å, dan c = 5.306(2) Å, a = 5.327(8) Å, b = 7.534(8) Å dan c = 5.326(4) Å, a = 5.334(1) Å, b = 7.535(1) Å dan c = 5.343(2) Å, for x = 0; 0.10; 0.15; 0.20 respectivelly. The Cu-doped on the Mn position give increase on bond-lenght Mn-Mn and Mn-O.

Key words : $La_{0.1}Ca_{0.9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$, crystal structure, and bond lenght.

PENDAHULUAN

Penelitian pada sistem $AMnO_3$ (A = La, Ca) telah banyak dilakukan orang, begitu juga dengan campuran La dan Ca ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$). Hal ini disebabkan fakta bahwa senyawa-senyawa tersebut sangat menarik, baik besaran transpor maupun magnetiknya, seperti : *collosalmagnetoresistensi* (*CMR*) dan transisi metal insulator [1-8].

Telah dilakukan penelitian struktur kristal dan magnetik pada sistem $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0 dan x = 1) [9,10]. Struktur kristal $LaMnO_3$ berbeda-beda pada suhu rendah, yaitu : *monoklinik*, *orthorombik*, dan *rhombohedral*. Masing-masing struktur ini telah banyak diamati dan diteliti oleh beberapa peneliti dengan metode preparasi yang berbeda-beda [11-14]. Akhir-akhir ini, subtitusi pada posisi Mn dengan atom lain juga telah dan sedang diteliti, dimana secara dramatis memberi banyak efek pada besaran magnetik dan transpor senyawa *manganese perovskite* [15-28].

Pada penelitian ini akan dilakukan pen*doping*an atom Cu dalam posisi atom Mn pada sistem $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,20$). Atom Cu ini memiliki jari-jari atom yang lebih besar dibandingkan *Mn*, tapi diharapkan dapat menggantikan sebagian dari posisi Mn. Meski terjadi perubahan parameter kisinya, namun struktur kristalnya tetap sama.

METODE PERCOBAAN

$La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ disintesis dengan menggunakan reaksi padatan dengan mencampurkan oksida-oksida penyusun, yaitu : *Lantanum Oxide* (La_2O_3), *Calcium Carbonate* ($CaCO_3$), *Copper Oxide* (CuO) dan *Manganese (IV) oxide* (MnO_2). Bahan-bahan tersebut dicampur dengan perbandingan stoikiometri berdasarkan persamaan reaksi :

$$La_2O_3 + CaCO_3 + MnO_2 + CuO \longrightarrow La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3 + CO_2$$

Keempat bahan ini dicampur menggunakan *High Energy Milling* (*HEM*) Spex 8000 yang terdapat di laboratorium Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN dengan spesifikasi *normal speed* = 4500 *rpm*, *run time* = 90 menit, *of time* = 30 menit, dan *on of cycle* 1 kali. *HEM* ini terdiri dari sebuah wadah (*vial*) yang di dalamnya terdapat bola-bola (*ball mill*) yang bergerak secara *spin* dan berfungsi untuk menghancurkan sekaligus mencampurkan bahan tersebut. *Vial* ini terbuat dari bahan *stainless steel* (*SS*) tabung dengan panjang 7,6 cm dengan diameter 5,1 cm, dan *ball mill* juga terbuat dari *SS* dengan diameter bola sebesar 8 mm.

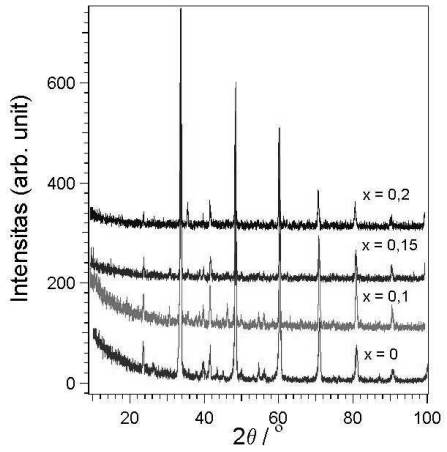
Pencampuran ini dilakukan selama 10 jam, kemudian campuran dicetak bentuk *pelet* (silinder) dengan alat press. Masing-masing pelet berdiameter 20 mm dan ketebalan 2 mm hingga 3 mm pada tekanan 5000 psi. Sampel dipanaskan pada suhu 1350 ^oC selama 6 jam dalam *furnace tube carbolite*. Kemudian sampel di*milling* kembali selama 10 jam. Proses rekristalisasi dilakukan pada suhu 1100 ^oC selama 24 jam.

Pengamatan kualitas dan kuantitas fasa-fasa sampel dilakukan dengan menggunakan *X–Ray Diffractometer (XRD) merek Philip*, type PW1710. Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-x dari *tube anode* Cu dengan panjang gelombang, λ = 1,5406 Å, *mode*: *continuous-scan*, *step size* = 0,02°, dan *time per step* = 0,5 detik. Analisis profil difraktometer sinar-X yang diperoleh dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak program *RIETAN* (*Rietveld Analysis*). Sintesis dan karakterisasi ini dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Profil difraksi sinar-X pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0, 0,1, 0,15 dan 0,2 ditunjukkan pada Gambar 1.

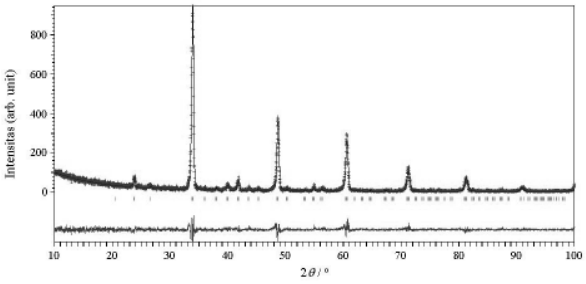
Pengaruh substitusi atom Cu ke dalam atom Mn sangat sulit ditentukan dengan menggunakan metode



Gambar 1. Profil difraksi sinar-X paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ (x = 0; 0,10; 0,15; 0,20)

pencocokan dengan Tabel *Hanawalt* ini. Analisis selanjutnya adalah dengan menggunakan program *RIETAN* dengan tujuan untuk melihat pengaruh substitusi atom Cu ke dalam atom Mn pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan *x* = 0, 0,1, 0,15 dan 0,2.

Analisis pola difraksi sinar-x dengan metode *Rietveld* pada sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dilakukan berdasarkan identifikasi awal bahwa sampel hanya terdiri dari satu fasa, yaitu fasa $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$. Kemudian langkah selanjutnya adalah memasukkan data parameter struktur kristal dan data intensitas dari hasil pengukuran *XRD*. Pada *refinement* (penghalusan) tahap pertama sebanyak 20 iterasi. Hasil *refinement* tersebut kemudian digambarkan menggunakan program grafik *IGOR Pro* dan diperoleh kurva pola difraksi sinar-X hasil pengukuran (observasi) yang telah di*fitting* dengan pola difraksi sinar-x hasil perhitungan (kalkulasi) dari sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ ini.



Gambar 2. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0

Gambar 2 adalah profil difraksi sinar-x pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0 hasil *refinement* menggunakan program *RIETAN*. Kurva profil difraksi sinar-X hasil observasi ditunjukkan dengan simbol plus (+), profil difraksi sinar-X hasil kalkulasi ditunjukkan dengan simbol *line* (-), titik-titik puncak fasa atau indeks *Miller* ditunjukkan dengan simbol *bar* (|), dan kurva selisih antara hasil observasi dengan kalkulasi ditunjukkan dengan simbol *line* (-). Kurva selisih ini yang kemudian digunakan untuk

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 72 - 76
ISSN : 1411-1098

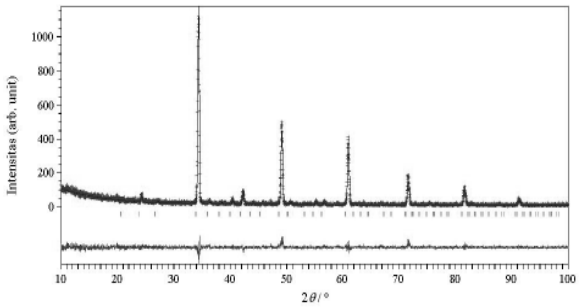
menunjukkan kualitas hasil *fitting* dari profil difraksi sinar-X hasil observasi kalkulasi. Semakin datar atau semakin lurus kurva selisih ini, maka kualitas *fitting* semakin baik.

Pada Gambar 2 tampak bahwa pola difraksi hasil analisis menunjukkan adanya puncak-puncak yang berimpit dengan profil pola difraksi. Hal ini menunjukkan bahwa sampel yang telah satu fasa. Sedangkan data parameter struktur kristal, faktor R (*criteria of fit*) dan S (*goodness of fit*) ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data parameter kisi, posisi atom, *crieteria of fit* dan *goodness of fit* untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0.

Fasa dan Parameter kisi	Atom	g	Koordinat fraksi atom		
			x	y	z
a = 5,298(1) b = 7,496(2) c = 5,316(1) S = 1,19	La	0.1	0,269(2)	0,25	0,299(2)
	Ca	0,62(7)	0,269(2)	0,25	0,299(2)
	Mn	0,51(6)	0	0	0,5
	O1	1,0	0,258(1)	0,25	-0,258(7)
	O2	1,0	0,697(2)	0,059(1)	0,353(2)

Gambar 3 adalah profil difraksi sinar-X sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,1 hasil *refinement* dengan menggunakan program *RIETAN*.



Gambar 3. Hasil refinement dari pola difraksi sinar-x pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,1

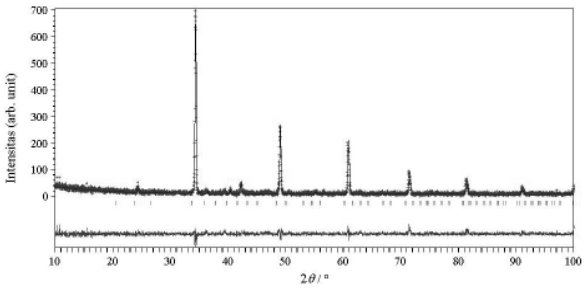
Tabel 2. Data parameter kisi, posisi atom, *crieteria of fit* dan *goodness of fit* untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,1.

Fasa dan Parameter kisi	Atom	g	Koordinat fraksi atom		
			x	y	z
a = 5,309(1) b = 7,505(1) c = 5,306(3) S = 1,11	La	0,1	0,427(1)	0,25	-0,027(1)
	Ca	0,93(2)	0,427(1)	0,25	-0,027(1)
	Mn	0,9	0	0	0,5
	Cu	0,1	0	0	0,5
	O1	1,0	-0,469(1)	0,25	-0,016(7)
	O2	1,0	0,777(1)	0,024(5)	0,212(2)

Gambar 4 adalah profil difraksi sinar-x sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,15 hasil *refinement* dengan menggunakan program *RIETAN*.

Gambar 5 adalah profil difraksi sinar-X sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,2 hasil *refinement* dengan menggunakan program *RIETAN*.

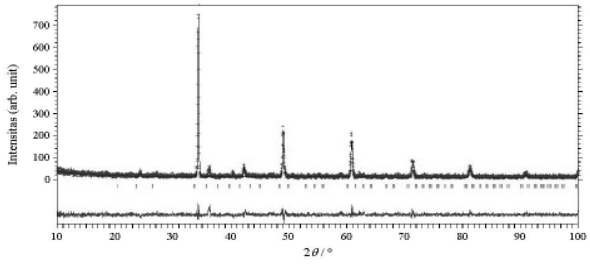
Gambar 2, Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5, keseluruhannya menunjukkan bentuk profil yang menggambarkan kecocokan (*fitting*) antara profil hasil observasi dan profil hasil kalkulasi.



Gambar 4. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,15

Tabel 3. Data parameter kisi, posisi atom, *crieteria of fit* dan *goodness of fit* untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,15.

Fasa dan Parameter kisi	Atom	g	Koordinat fraksi atom		
			x	y	z
a = 5,327(8) b = 7,534(8) c = 5,326(4) S = 1,16	La	0,1	0,534(2)	0,25	-0,002(1)
	Ca	0,93(4)	0,534(2)	0,25	-0,002(1)
	Mn	0,85	0	0	0,5
	Cu	0,15	0	0	0,5
	O1	1,0	-0,533(4)	0,25	0,461(1)
	O2	1,0	0,749(3)	-0,020(1)	0,272(6)



Gambar 5. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,2

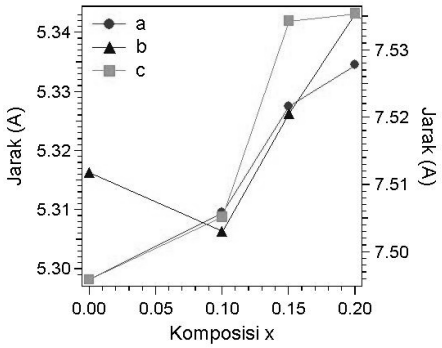
Tabel 4. Data parameter kisi, posisi atom, *crieteria of fit* dan *goodness of fit* untuk sampel $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0,2.

Fasa dan Parameter kisi	Atom	g	Koordinat fraksi atom		
			x	y	z
a = 5,334(1) b = 7,535(1) c = 5,343(2) S = 1,15	La	0,1	0,482(2)	0,25	-0,502(9)
	Ca	0,9	0,482(2)	0,25	-0,502(9)
	Mn	0,8	0	0	0,5
	Cu	0,2	0	0	0,5
	O1	1,0	-0,506(1)	0,25	-0,107(2)
	O2	1,0	0,731(2)	0,019(8)	0,290(2)

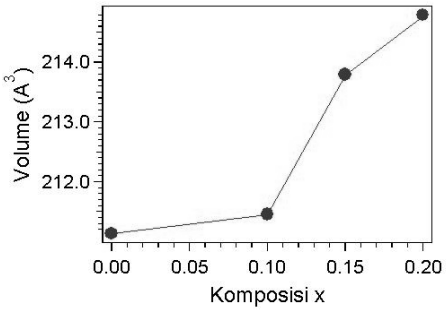
Pada Tabel 1, Tabel 2, Tabel 3 dan Tabel 4 tampak bahwa semakin besar kandungan Cu, jarak parameter kisinya cenderung lebih panjang, baik *a*, *b*, dan *c*. Sehingga menyebakan volume atom juga semakin besar.

Pada Gambar 6 diperlihatkan perubahan jarak parameter kisi terhadap komposisi *x* dan Gambar 7 diperlihatkan perubahan volume atom terhadap komposisi *x* pada paduan sistem ini.

Namun kerapatan dari atom semakin berkurang dengan bertambahnya jumlah atom Cu ke dalam atom Mn, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.



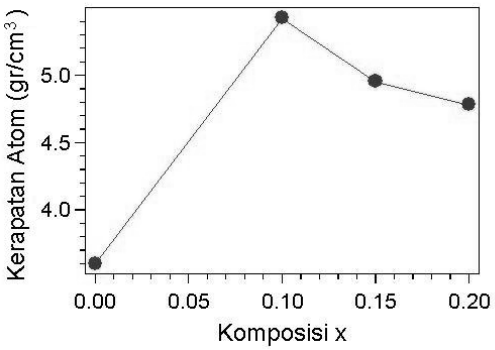
Gambar 6. Komposisi x terhadap parameter kisi



Gambar 7. Komposisi x terhadap volume atom

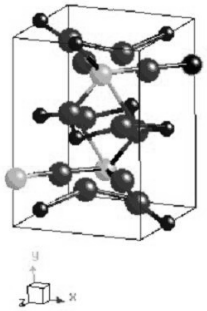
Hal ini sangat menarik untuk dikupas lebih jauh. Semakin besar jumlah kandungan atom Cu yang menggantikan sebagian posisi atom *Mn* maka parameter kisi semakin membesar, sehingga volumenya semakin membesar. Struktur kristal dari paduan ini mengalami perubahan panjang ikatan antar atom, terutama ikatan antar atom Mn-Mn dan Mn-O.

Namun hal sebaliknya terjadi, semakin besar jumlah kandungan atom Cu yang menggantikan sebagian posisi atom *Mn* maka kerapatan atom dalam satu unit sel semakin menurun.



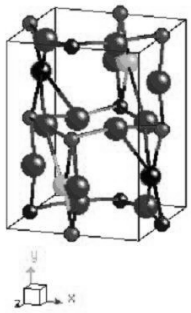
Gambar 8. Kerapatan atom terhadap komposisi x

Hal ini berarti bahwa struktur *perovskite* dari sistem ini mengalami perubahan (efek *Jahn-teller*). Lebih jauh sehubungan dengan sistem *perovskite*, pada Gambar 9 diperlihatkan bentuk dari sistem kristal terhadap perubahan komposisi x pada paduan ini.



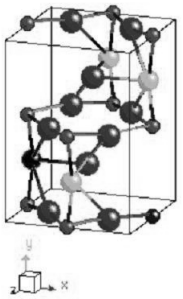
(a) x = 0

Ikatan atom disekitar atom Mn	
Ikatan atom	Jarak (A)
(Mn) --- O(1)	2,6524
(Mn) --- O(2)	2,1944
(Mn) --- Ca	3,1591
(Mn) --- La	3,1591
(Mn) --- Mn	3,7479



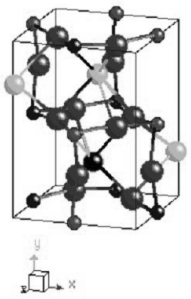
(b) x = 0,1

Ikatan atom disekitar atom Mn	
Ikatan atom	Jarak (A)
(Mn) --- O(1)	1.8856
(Mn) --- O(2)	1.8617
(Mn) --- Ca	1.9217
(Mn) --- La	1.9217
(Mn) --- Mn	3.7533



(c) x = 1,5

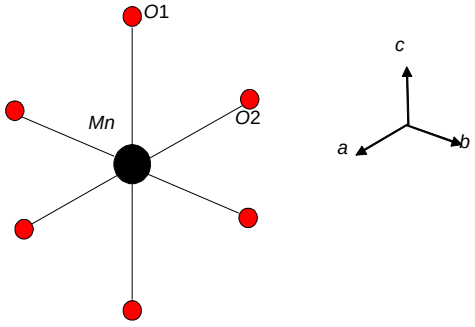
Ikatan atom disekitar atom Mn	
Ikatan atom	Jarak (A)
(Mn) --- O(1)	1.9749
(Mn) --- O(2)	1.8707
(Mn) --- Ca	1.8924
(Mn) --- La	1.8924
(Mn) --- Mn	3.7672



(d) x = 0,2

Ikatan atom disekitar atom Mn	
Ikatan atom	Jarak (A)
(Mn) --- O(1)	1.9686
(Mn) --- O(2)	1.8267
(Mn) --- Ca	3.1893
(Mn) --- La	3.1893
(Mn) --- Mn	3.7772

Gambar 9. Sistem kristal dari $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{1-x}Cu_xO_3$ dengan x = 0; 0,1; 0,15; dan 0,2



Gambar 10. Model ikatan Mn - O

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 72 - 76
ISSN : 1411-1098

KESIMPULAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis dengan menggunakan teknik *Mechanical Alloying* dan karakterisasi struktur kristal pada paduan $La_{0,1}Ca_{0,9}Mn_{(1-x)}Cu_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-x menunjukkan hasil *fitting* antara observasi dan kalkulasi sudah cukup baik, sehingga dapat dipastikan bahwa sampel terdiri dari satu fasa. Semakin tinggi kandungan Cu, maka volume kristal semakin besar sehingga terjadi perubahan panjang ikatannya. Hal ini yang membuat struktur kristalnya terdistorsi, fenomena ini disebut *Jahn-Teller distortion.* Pendopingan *Cu* pada posisi Mn mengubah parameter kisi, namun tidak mengubah struktur kristalnya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kepala Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN) Dr. Setyo Purwanto, M.Sc. yang telah memberikan ijin dan kesempatan untuk melakukan penelitian di Laboratorium BKAN.

DAFTAR ACUAN

[1] M. S. KIM, J. B. YANG, Q. CAI, X. D. ZHOU, W. J. JAMES, W. B. YELON, P. E. PARRIS, D. BUDDHIKOT, S. K. MALIK. arXiv:cond-mat/0502225, (2005)
[2] L. SUDHEENDRA and C.N.R.RAO. *J.Phys. Condens Matter,* **15** (2003) 3029-3040
[3] M. ROY, J. F. MITCHELL, P. SCHIFFER,. arXiv:cond-mat/0001064, (2000)
[4] L. SUDHEENDRA, A.R. RAJU and C.N.R.RAO, arXiv:cond-mat/0205370, (2002).
[5] J. J. HAMILTON, E. L. KEATLEY, H. L. JU, A. K. RAYCHAUDHURI, V. N. SMOLYANINOVA, and R. L. GREENE, *Phys.Rev.B*, **54** (1996) 14926
[6] A.IGNOTOV, S.KHALID, R.SUJOY and N.ALI., *J. Synchrotron Rad*., **8** (2001) 898-900
[7] VON HELMOLT et all., *J.Appl.Phys*., **76** (10) (1994) 6925-6928
[8] JIN.S.S et all., *Science*, **264** (413-415) (1994) 5157
[9] E.O.WOLLAN and W.C.KOEHLER, *Phys.Rev*.**, 100** (1955) 545
[10] J.B.GOUDENOUGH, *Phys.Rev*.**, 100** (1955) 564
[11] GROSS et, all., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **211** (2000) 150-159
[12] DAMAY, F et all, *J. Appl. Phys.*, **82** (12) (1997)
[13] SAHANA, M et all, *Materials Research Bulletin*, **32** (7) (1997) 831-837
[14] G.H.JONKER and J.H. VAN SANTEN, *Physica*, **16** (1950) 337
[15] C.MARTIN, A.MAIGNAN, and B.RAVEAU, *J. Mater. Chem.*, **6** (1996) 1245
[16] J.BLASCO, J.GARCIA, J.M. DE TERESA, M.R. IBARRA, J. PEREZ, P.A. ALGARABEL, and C.MARQUINA, *Phys.Rev.B*, **55** (1997) 8905
[17] K.H. AHN, X.W. WU, K. LIU, and C.L.CHIEN., *J.Appl. Phys*., **81** (1997) 5505
[18] S.L. YUAN, Y. JIANG, G. LI, J.Q. LI, Y.P. YANG, MX.Y. ZHANG, P. TANG, Z. HUANG., *Phys. Rev. B*, **61** (2004) 3211
[19] J.YANG, W.H.SONG, Y.Q.MA, R.L.ZHANG, B.C.ZHAO, Z.G.SHENG, G.H.ZHENG, J.M.DAI, and Y.P.SUN.,. arXiv:cond-mat/0408303, (2004)
[20] CHANGJIN ZHANG, J.S.KIM, B.H.KIM, and Y.W.PARK, *Phys.Rev. B*, **70**, (2004)
[21] E.GRANADO, Q.HUANG, J.W.LYNN, J.GOPALAKRISHNAN, and K.RAMESHA. arXiv:cond-mat/0412621, (2004)
[22] M.PISSAS and G.KALLIAS., *Phys.Rev.B*, **68** (2003)
[23] X.G.LI, R.K.ZHENG, G.LI, H.D.ZHOU, R.X.HUANG, J.Q. XIE, and Z.D.WANG. arXiv:cond-mat/0212012, (2002)
[24] R.K.ZHENG, R.X.HUANG, A.N.TANG, G.LI, X.G.LI, J.N.WEI, J.P.SHUI, and Z.YAO, arXiv:cond-mat/02012013. (2002).
[25] K.Y.WANG et, all., *Physica status solidi*., **184** (2) (2001) 515-522
[26] S.L.YUAN et all., *J.Phys.: Condensed Matter,* **12** (13) (2000)
[27] F.RIVADULLA, M.A.LOPEZ-QUINTELA, L.E.HUESO, P.SANDE, J.RIVAS, and R.D.SANCHEZ, *Phys.Rev.B*, **62** (9) (2000)
[28] J.SACANELL, F.PARISI, P.LEVY, and L.GHIVELDER. arXiv:cond-mat/0412499, (2004)