

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COBALTITAS $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R= La, Y, Eu)

Leandro Gómez^{1*}, *Oswaldo Morán*², *Carlos Paucar*³, *Adrián Gómez*⁴

¹ Estudiante de Maestría en Ciencias – Química. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, Colombia

² Doctor en Ciencias - Física, Profesor, Escuela de Física, Grupo de Cerámicos y Vítreos. Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, Medellín Colombia

³ Doctor en Química Inorgánica y Analítica, Profesor, Escuela de Química, Grupo de Cerámicos y Vítreos. Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, Medellín Colombia

⁴ Estudiante de Maestría en Ingeniería-Materiales y Procesos, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, Colombia

* Contacto: legomezpl@unal.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se describe la obtención de muestras policristalinas de cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, (R=La, Y, Eu), tanto por reacción en estado sólido como por el método del precursor polimérico. Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), con análisis Rietveld, Microscopía electrónica de barrido (SEM), y el contenido de oxígeno se determinó mediante yodometría, adicionalmente se realizaron medidas de magnetización en función de temperatura ZFC. Las estructuras encontradas en las muestras sintetizadas fueron tetragonales $P4/mmm$ u ortorrómbicas $Pmmm$, mientras que la estequiometría de oxígeno fue muy cercano a 0,5 para todas las muestras, en las curvas $M(T)$ se observó claramente el comportamiento magnético característico de la cobaltita aunque los rangos de temperaturas a los que se presentó la transición fueron dependientes de la naturaleza del catión R.

PALABRAS CLAVES: *Cobaltitas dobles, Transiciones magnéticas, Oxígeno no estequiométrico, Síntesis química*

ABSTRACT

In this paper, polycrystalline cobaltite samples of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R = La, Y, Eu), were obtained by solid state reaction or by the polymeric precursor method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), using the Rietveld method, and scanning electron microscopy (SEM). Oxygen content was determined by iodometric and magnetization measurements were taken according to the ZFC protocol. The samples structures were found tetragonal or orthorhombic $P4/mmm$ $Pmmm$, while no stoichiometric oxygen was very close to 0,5 for all samples. Curves $M(T)$ clearly shows the magnetic behavior characteristic of cobaltite although temperature ranges in which the transition occurs were variable and these depend of cation R.

KEYWORDS: *Double Cobaltite, Magnetic transitions, Oxygen non-stoichiometric, Chemical Synthesis*

1 INTRODUCCIÓN

Las Perovskitas deficientes en oxígeno $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (donde R es un catión de tierras raras), pertenecen al grupo de materiales de óxidos mixtos de metales de transición. Estos materiales, presentan interés por sus propiedades eléctricas, magnéticas y de magnetotransporte [1]. Estas presentan una estructura constituida por una secuencia de planos $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{BaO}]$ - $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{RO}_\delta]$ intercalados a lo largo del eje c , donde las vacancias de oxígeno se ubican en el plano $[\text{RO}_\delta]$ [2]. Cuando la concentración de vacancias de oxígeno es máxima ($\delta = 0$), todos los cationes de cobalto presentan un entorno de coordinación tipo pirámide de base cuadrada, y a medida que el valor de δ aumenta, los iones oxígeno ocupan las vacancias y una fracción de entornos de los iones de cobalto se convierten en octaédricos [3]. La orientación que toman las vacancias de oxígeno en el proceso de ocupación definen el tipo de superestructura que se obtiene, ya sea $a_p \times a_p \times 2a_p$ (superestructura 122), para valores de δ iguales o superiores a 0.5, ó $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (superestructura 332) para valores de δ inferiores a 0.5. Donde a_p se refiere al parámetro de red de la celda cubica de la perovskita simple (3.8 Å - 4.1 Å). La superestructura 122 corresponde a una simetría ortorrómbica con grupo espacial $Pmmm$, mientras que la superestructura 332 corresponde a una simetría Tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$. Siendo sensibles a la cantidad de oxígeno, así como al radio iónico del catión R [4]. La fracción de vacancias en la estructura define el estado de oxidación de los átomos de cobalto, siendo idealmente Co^{2+} cuando $\delta = 0$, Co^{3+} cuando $\delta = 0.5$ y Co^{4+} cuando $\delta = 1.0$. Dependiendo de la diferencia entre la energía de campo cristalino Δ_{cf} y la energía de intercambio intraatómico Δ_{ex} , los iones Co^{3+} pueden ser estabilizados en un estado de bajo spin (LS, por sus siglas en inglés, $t^6_{2g}e^0_g$, $S = 0$), estado de spin intermedio (IS, $t^5_{2g}e^1_g$, $S = 1$) o estado de alto spin (HS, $t^4_{2g}e^2_g$, $S = 2$) [5]. Las cobaltitas presentan una transición Para- Ferro- Antiferromagnético (PM-FM-AFM) que es dependiente del catión R y pueden encontrarse acompañadas por una transición estructural, cuyo mecanismo de transición y la relación con el estado de spin del Co^{3+} , aun es motivo de controversia [6].

Según B. Raveau, *et al* [7]. Las desviaciones en el valor del contenido de oxígeno $\delta = 0.5$, el escaso control del ordenamiento de las vacancias de oxígeno y los diferentes tamaños del catión R, son variables que aportan a las discrepancias en el entendimiento de los fenómenos responsables de los cambios estructurales, las transiciones eléctricas y las transiciones magnéticas, por lo que es necesario el uso de condiciones especiales y muy controladas de síntesis para la obtención de las cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Por lo tanto, en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de cobaltitas $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, con R = Y, La y Eu, mediante métodos químicos de polimerización usando ácido cítrico o EDTA, como agentes complejantes, o el método de reacción en estado sólido, como posible alternativa para superar los inconvenientes que se presentan en la obtención de las fases de interés.

2 EXPERIMENTACION

Para la síntesis por reacción en estado sólido, se mezclaron en un mortero de ágata las cantidades estequiométricas de los óxidos Y_2O_3 , La_2O_3 o Eu_2O_3 con Co_2O_3 y BaCO_3 . Esta mezcla se trató térmicamente a 900°C por 12 horas, a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosfera de aire, y luego calcinando en dos ocasiones a 1000°C por periodos de 15 h, en atmósfera de aire, a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para la síntesis por la ruta del precursor polimérico, se utilizaron cantidades estequiométricas de los precursores solubles: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, además de La_2O_3 o $Eu(OCC(CH_3)_3CHCO_3F_7)_3$ ($Eu(fod)_3$) solubilizados en ácido nítrico. Posteriormente, cantidades de ácido cítrico ó EDTA fueron adicionadas, de acuerdo a la relación $[C]/[M]=2$, donde C corresponde a los moles totales de ácido carboxílico y M a los de cationes metálicos. El pH del medio de reacción fue ajustado entre 5 y 6, adicionando NH_4OH gota a gota y se calentó a $70^\circ C$ hasta la formación de una solución homogénea translúcida y violeta. Luego, se adicionó a la anterior solución etilenglicol (EG), de acuerdo a la relación $[EG]/[C]=4$, y se calentó a $120^\circ C$, hasta la formación de un gel de color violeta, que se secó a $150^\circ C$, hasta que se evidenció la formación de una resina negra. La resina fue molida en mortero de ágata hasta que quedó reducida a polvo, y calcinada a $500^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$ para eliminar toda la materia orgánica, y luego 2 veces a $1000^\circ C$, por 15 horas, en atmósfera de aire.

Los polvos obtenidos fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X (DRX), usando para ello un difractómetro Panalytical X'pert pro MPD con radiación CuK_α ($\lambda = 0.15418$ nm) con configuración Bragg-Brentano y geometría Theta-2Theta. El refinamiento Rietveld se desarrolló mediante el software FullProf [8]. Las micrografías de las muestras fueron tomadas mediante un microscopio electrónico JEOL JSM referencia 5910LV, operando a 20 KV o 7 KV. La estequiometría de oxígeno, fue determinado por medio del método volumétrico de óxido-reducción Yodométrico [6]. Las medidas de magnetización, como una función de la temperatura, fueron obtenidas usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), tomados por medio de una metodología de enfriamiento en campo cero (ZFC) a 10^{-2} T.

3 RESULTADOS Y DISCUSION

Por el método del precursor polimérico, utilizando ácido cítrico como agente complejante, se obtuvo la fase con estequiometría $LaBaCo_2O_{5.47}$, según el análisis yodométrico. Tal que al indexarla con base a la fase $RBaCo_2O_{5+\delta}$, se encontró que presenta una estructura perovskita distorsionada con grupo espacial $P4/mmm$ (Registro JPCD # 00-048-0123). Por medio del refinamiento Rietveld se encontraron los parámetros de red $a = 3.874128$ Å y $c = 7.505683$ Å, con $\chi^2 \sim 4.8$. Esta estructura corresponde a la fase con ordenamiento laminar de los cationes Ba^{2+} y La^{3+} a lo largo del eje c y además permite inferir que para el control del ordenamiento catiónico entre La/Ba, propiedad intrínseca de la fase "112", los métodos químicos son un excelente alternativa [9]; esta cobaltita presentó limitaciones debido a la posibilidad de distribución al azar de los cationes Ba^{2+} y La^{3+} , ya que presentan radios iónicos muy cercanos (considerando un entorno octaédrico $r_{Ba} = 1.49$ Å, $r_{La} = 1.17$ Å, y $\Delta r = 0.32$ Å). La cobaltita de Itrio fue obtenida por reacción en estado sólido, correspondiente a la fase $YBaCo_2O_{5.55}$, según la yodometría. Mientras que por la ruta del precursor polimérico, usando EDTA, la cobaltita presentó una estequiometría $YBaCo_2O_{5.52}$. Ambas muestras fueron indexadas al sistema cristalino tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$ (Registro JPCD # 00-047-0735), correspondiente a la superestructura $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ de las cobaltitas $RBaCo_2O_{5+\delta}$; Sin embargo, usando refinamiento Rietveld, se encontró un mejor ajuste al sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $Pmmm$, asociado a la superestructura $a_p \times 2a_p \times 2a_p$, con parámetros de red $a = 3.875193$ Å, $b = 3.871322$ Å y $c = 7.503758$ Å ($\chi^2 \sim 3.5$), para la cobaltita $YBaCo_2O_{5.52}$, y $a = 3.878078$ Å, $b = 3.871734$ Å y $c = 7.503291$ Å ($\chi^2 \sim 3.37$) para la cobaltita $YBaCo_2O_{5.55}$. La cobaltita de Europio, $EuBaCo_2O_{5.59}$, fue obtenida por reacción en estado sólido, siendo su contenido de oxígeno no estequiométrico de $\delta = 0.59$, y se identificó como fase isoestructural del $YBaCo_2O_{5+\delta}$, en un sistema cristalino

tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$ (Registro JPCD # 00-047-0735), correspondiente a la superestructura $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$. El refinamiento Rietveld, mostro un mejor ajuste para el sistema cristalino Ortorrómbico con grupo espacial $Pmmm$, encontrando parámetros de red $a = 3.908464 \text{ \AA}$, $b = 3.880557 \text{ \AA}$, $c = 7.5494475 \text{ \AA}$ ($\chi^2 \sim 2.30$), correspondiente a una superestructura $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ [10].

Todos los valores de δ , fueron cercanos a 0,5, por lo que la gran mayoría de iones cobalto presentes en la estructura fueron Co^{3+} . Los valores de δ obtenidos fueron coherentes con los radio iónicos de los cationes R^{3+} y con la estructura cristalina encontrada [11]. En la Figura 1, se muestran los resultados del refinamiento correspondiente a la fase $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$.

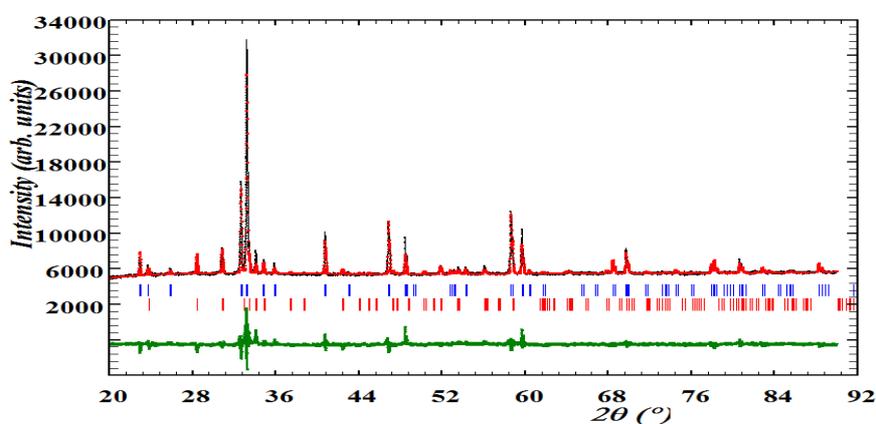


Figura 1. Refinamiento Rietveld para la fase $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$. La línea negra corresponde al patrón experimental, la línea roja corresponde al patrón calculado y la línea verde corresponde al residual.

En la Figura 2 se presentan las micrografías SEM para muestras en polvo de las cobaltitas obtenidas. Para la cobaltita $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$, se observan aglomerados de partículas del orden de $1 \mu\text{m}$, tienen una forma esferoidal y sus bordes de granos no son muy apreciables, además se observaron poros entre las partículas aglomeradas. Para la cobaltita de Itrio $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.55}$, obtenida por reacción en estado sólido (Figura 2) se observan partículas con tamaños que oscilan entre 0.5 y $2 \mu\text{m}$ que presentan una forma pseudoesféricas, formando aglomerados de alrededor de $10 \mu\text{m}$ distribuidos homogéneamente, que evidencian la iniciación de un proceso de sinterización y se observa que la porosidad intergranular es de $\sim 1 \mu\text{m}$, y los espacios entre aglomerados de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. Mientras que para la cobaltita de Itrio obtenida por ruta química, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, se evidencian un mayor grado de sinterización, dando origen a conformados, con límites de granos difusos. Estos granos poseen una forma de aguja con longitudes aparentemente cercanas a las $5 \mu\text{m}$; y la aparente densificación dio origen a una porosidad con poros muy pequeños. También se evidencian partículas muy pequeñas de morfología diferente, que posiblemente se deban a fases secundarias no identificadas por la técnica de difracción de rayos X. Según el tamaño de las partículas y la cristalinidad, la ruta de síntesis en estado sólido induce a mayores tamaños de partícula y una menor cristalinidad, infiriendo a una mayor reactividad y densificación en las composiciones obtenidas bajo las rutas químicas. En la Micrografía SEM de la cobaltita de Europio, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.59}$, se observa aglomerados de partículas con un tamaño de $\sim 1 \mu\text{m}$, con una distribución homogénea aparente, y

con una morfología laminar homogénea, además de una distribución irregular en la porosidad dejando espacios de unos $10 \mu\text{m}$ entre cúmulos de partículas.

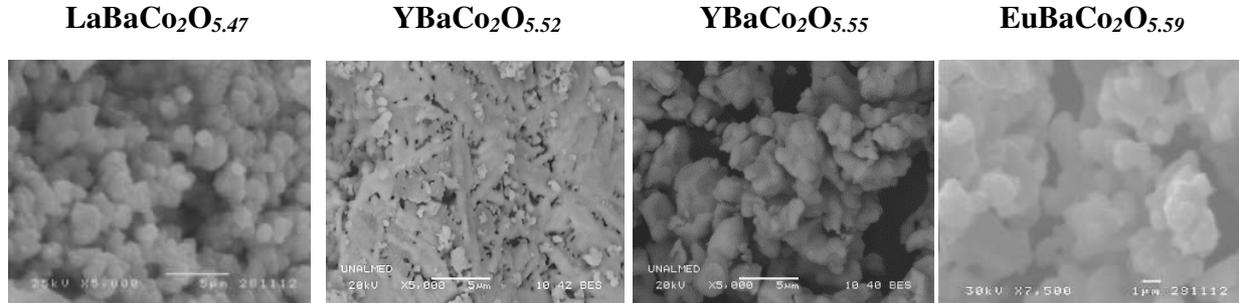


Figura 2. Micrografías SEM de muestras en polvo de cobaltita $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ obtenidas por diferentes rutas.

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la magnetización en función de la temperatura. El comportamiento magnético que presentan las cobaltitas $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.59}$ y $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ es muy similar. Con la característica principal de un aumento significativo en el valor de la magnetización al disminuir la temperatura.

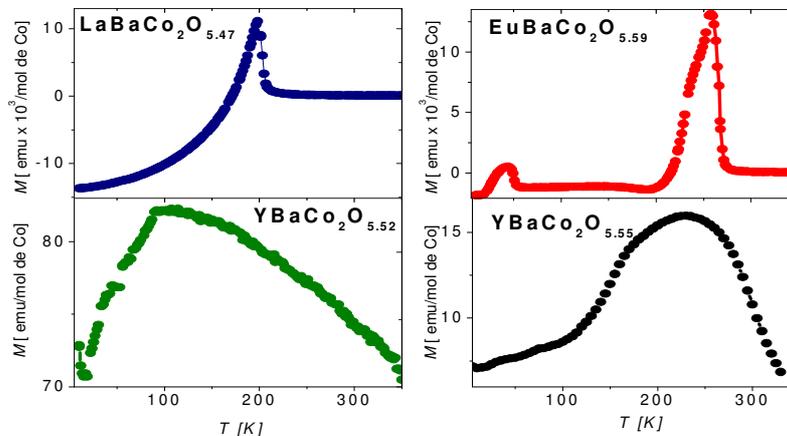


Figura 1. Dependencia de la magnetización con la temperatura para las cobaltitas $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.55}$ y $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.59}$. Medida por medio de enfriamiento en campo cero (ZFC) a 10^{-2} T.

Para el caso de $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.47}$, se observa el aumento a 220 K, correspondiente a la transición de un estado paramagnético a un estado ferromagnético, con $T_c \sim 202$ K, y que se extiende hasta 191 K donde se observa una inflexión en el gráfico, adquiriendo un comportamiento decreciente hasta valores negativos de magnetización típico de un comportamiento diamagnético, poco usual. Para el caso de la cobaltita $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.59}$ se observan dos regiones claras de transiciones, la primera corresponde a la transición Para-Ferro-Antiferromagnética a $T_c \sim 270$ K y $T_N \sim 230$ K, propia de

las cobaltitas, y una segunda a temperaturas cercanas a la ambiente y en un rango muy corto de temperaturas ~ 40 K. Estas transiciones estarían asociadas al ordenamiento magnético de los iones Co^{3+} , mientras que la banda encontrada a temperaturas inferiores a 77 K, puede justificarse considerando la presencia de un ferromagnetismo reentrante debido al ordenamiento de los iones Eu^{3+} , que también presenta propiedades magnéticas y que parece ser una propiedad intrínseca de las cobaltitas de Europio o Gadolinio[12]. El hecho de que la temperatura de transición sea menor para la cobaltita de lantano, puede estar relacionado con el menor contenido de oxígeno no estequiométrico.

Para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.55}$, se observa que la transición Para-Ferro comienza a temperaturas superiores, $T_c \sim 297$ K, no mostrando evidencia de comportamiento paramagnético neto desde donde comienza la medición y la transición Ferro-Antiferro a temperaturas inferiores, y $T_N \sim 153$ K, con una transición aparentemente de primer orden, el ancho de la banda es mucho mayor, aproximadamente 200 K, comportamientos similares son reportados para cobaltitas de Itrio con $\delta < 0.5$, asociando el ancho de la banda a un menor contenido de oxígeno [1]. Mientras que, para $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, la banda de transición es mucho mayor y demuestra un cambio paulatino desde el paramagnetismo que iniciaría antes de la medición hasta el estado ferro magnético y un cambio brusco hasta el estado Antiferromagnético. El comportamiento magnético de esta cobaltita es diferente al de las demás; este fenómeno puede asociarse a la limitación de ordenamiento de los iones cobalto, dando origen a los dominios ferromagnéticos, por la morfología de la muestra y el alto grado de sinterización que presenta la misma.

4 CONCLUSIONES

En resumen, se han sintetizado cobaltitas laminares $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, con $\text{R} = \text{Eu}, \text{La}$ o Y , mediante la ruta de síntesis de reacción en estado sólido y la ruta química del precursor polimérico, utilizando ácido cítrico o EDTA como agente complejante. Las estructuras encontradas para las muestras obtenidas son coherentes con la estructura tipo perovskita formada por la secuencia de planos $[\text{CoO}_2]-[\text{BaO}]-[\text{CoO}_2]-[\text{RO}_\delta]$ de las cobaltitas “112”, siendo tetragonal para Eu^{3+} y Ortorrómbica para los demás. La morfología de las muestras es dependiente del método de síntesis utilizado, siendo laminar para el método químico usando ácido cítrico, agujas para EDTA y pseudoesférica usando la reacción en estado sólido. El contenido de oxígeno determinado por yodometría, estaría relacionado con la diferencia de radio iónico entre los cationes R y Ba , y, siendo menor para la cobaltita de Lantano ($\Delta r_{\text{Ba-La}} = 0,26 \text{ \AA}$) y mayor para la cobaltita de Europio e Itrio ($\Delta r_{\text{Ba-Y}} = 0,40 \text{ \AA}$, $\Delta r_{\text{Ba-Eu}} = 0,35 \text{ \AA}$). Las curvas $M(T)$ de las diferentes muestras estudiadas, muestran el comportamiento Para-Ferro-Antiferro característico de las cobaltitas laminares, sin embargo la forma y las temperaturas de las transiciones, son variables con el catión R y con el cambio de morfología inducido por el método de síntesis, presentándose curvas con mejor definición para las muestras con Eu y La , obtenidas por reacción en estado sólido y por el método químico usando ácido cítrico.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Akahoshi, D. and Y. Ueda, "Magnetic and M-I Transitions in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 < x < 0.5$)". Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 68, 3, Pag. 736-739, 1999.
2. Conder, K., E. Pomjakushina, *et al.*, "Oxygen isotope effect on metal-insulator transition in layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Pr, Dy, Ho}$ and Y).". Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 17, 37, Pag. 5813- 5820, 2007.
3. Khalyavin, D.D. "Magnetic ground state of $\text{LBaCo}_2\text{O}_{5.55.44}$ cobalt oxides". Physical Review B. Vol. 72, Pag. 134408-1 - 134408-7, 2005.
4. Seikh, M. M., Raveau, B. Caignaert, V., Pralong, V. "Switching from unusual to usual ferromagnetism in "112" $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50\pm\delta}$: By calcium doping". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol. 320, 21, Pag. 2676-2681, 2008.
5. Frontera, C., García-Muñoz, J. L., Llobet, A., Mañosa, L., Aranda, M. "Selective spin-state switch and metal-insulator transition in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ". Journal of Solid State Chemistry. Vol. 171, Pag. 349–352, 2003.
6. K Conder, K., Pomjakushina, E., Pomjakushin, V., Stingaciu, M., Streule, S., Podlesnyak, A. "Oxygen isotope effect on metal-insulator transition in layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R = \text{Pr, Dy, Ho}$ and Y)". J. Phys.: Condens. Matter. Vol. 17, Pag. 5813–5820, 2005.
7. Rautama, E., Caignaert, V., Boullay, P., Kundu, A., Pralong, V., Karppinen, M., Ritter, C., Raveau, B. "New Member of the "112" Family, $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: Synthesis, Structure, and Magnetism". Chemistry of Materials. Vol. 21, Pag. 102-109, 2008.
8. Rodríguez-Carvajal, "J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis". Satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990.
9. Rautama, E., Boullay, P., Kundu, A., Caignaert, V., Pralong, V., Karppinen, M., Raveau, B. "Cationic Ordering and Microstructural Effects in the Ferromagnetic Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$: Impact upon Magnetotransport Properties". Chemistry of Materials, Vol. 20, Pag. 2742-2750, 2008.
10. Seikh, M., Simon, C., Caignaert, V., Pralong, V., Lepetit, M., Boudin, S., Raveau, B. "New Magnetic Transitions in the Ordered Oxygen-Deficient Perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ ", Chemistry of Materials, Vol. 20, Pag. 231-238. 2007.
11. Rivas-Murias, B., Rivas, J., Señarís-Rodríguez, M. "Synthesis, characterization and transport properties of $\text{Pr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}: \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ and Dy). Journal of Alloys and Compounds, Vol. 516, Pag. 113-118. 2012.
12. Raveau, B., Simon, C., Pralong, V., Caignaert, V., Lefèvre, F. "Ferromagnetism, phase separation and ultrasharp magnetization multisteps below 40 K in the ordered "112" cobaltites $\text{EuBaCo}_{1.92}\text{M}_{0.08}\text{O}_{5.5-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zn, Cu}$)". Solid State Communications, Vol. 139, Pag. 301-305. 2006.