

## 무전해 도금에 의한 수직자기 박막제조시의 착화제의 영향

김영우·박정일\*·박광자\*·김조웅\*·함용묵\*·이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

\*국립공업시험원·무기화학과

## Influences of Complexing Agents on the Formation of the Perpendicular Magnetic Film by the Electroless Plating

Y. W. Kim · J. I. Park\* · K. J. Park\*

J. W. Kim\* · Y. M. Ham\* · J. S. Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyng University, Seoul 133

\* Inorganic Chemistry Division, National Industrial Research Institute

## ABSTRACT

Various complexing agents were investigated to see the effects on the normal orientation of HCP structure of Co - alloy to the film plane in ammoniacal electroless plating bath.

To obtain the optimum condition, several complexing agents were investigated to compare the C - axis perpendicular orientation.

Results were that succinate - citrate, malonate - succinate, malonate bath were useful for that purpose. Among these complexing agents, succinate - citrate system was obtained as the best one.

X-ray diffraction patterns were used to compare the film properties with C-axis perpendicular orientation.

## 1. 서 론

고밀도 기록매체를 만들기 위해 수직자성 박막에 대한 연구가 제시된 이후 최근에 박막개발에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. rf sputtering에 의한

Co-Cr 박막을 위시해서 Co-Cr-Rh(1) Co-Ru, Ba ferrite 등이 나왔으며 진공증착 합금막인 Co-Cr(2), Co-Ni-P(3)가 최근에 수직 자성 매개체로서 연구 되어 왔다. 그러나 이런 film은 높은 진공 분위기 등에 의해 만들어지므로 고도의 진공기술과

정밀성을 요하는 결점이 있다. 따라서 대량생산, 가격의 안전성, 생산의 단순성등의 이점을 갖고 있는 도금자성 박막에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 행하여 왔다(4,5). 그러나 수직 기록에 관한 도금박막에 대한 보고는 그리 많지 않다.

특히 코발트의 자장 이방성은 다른 ferromagnetic elements보다 상당히 높아 ferritic의 그것보다 10배, nickel보다 100배 정도의 크기를 갖는다. 따라서 코발트 결정의 C<sup>-</sup>축이 소지면에 균일하게 수직으로 배향된 코발트 합금 박막은 수직기록 매체로서 대단히 유용할 것이다.

본 연구는 코발트 합금 박막에 대한 무전해 도금욕 개발의 일환중 수직기록 매체의 개발에 관한 기초 연구를 목적으로 무전해 코발트 합금 박막에 대한 여러 착화제의 영향외에 도금액의 pH, 온도, 금속염의 농도 등에 대한 결정 배향성을 고찰 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 시약 및 시료

본 실험에서 사용된 시약은 모두 reagent grade 이며 금속염으로는 CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>를, 환원제로는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>를, pH완충제로는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용 하였다.

착화제로는 주로 succinate, citrate, tartrate, malate 및 malonate의 나트륨염을 사용했다. PdCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, NaOH, HCl 용액은 소지면 표면의 활성화, 가속화 및 etching을 위해 사용하였으며 소지로서는 두께 2mm, 넓이 2×2.5 (cm<sup>2</sup>)인 구리판 (>99%)을 사용하였다.

### 2-2 시편의 전처리

시편의 한쪽면만을 도금하고자 우선 emery paper 200→400→…… 1200 #순으로 시편의 한 면만을 곱게 다듬은 다음 산화크롬 분말을 polishing 천에 바르고 polisher로 표면을 연마 하였다. 그후 즉시 시편을 10% HCl 용액중에서 3분간 etching 시킨 다음

SnCl<sub>2</sub> (1g/ℓ)와 HCl(1cc/ℓ) 혼합액 속에서 5분간 sensitization 시킨후 즉시 끊고있는 증류수 내에 침적시킨후 꺼내어 PdCl<sub>2</sub> (0.1g/ℓ)와 HCl(1cc/ℓ) 용액속에서 5분간 활성화 시켰으며 1M NaOH용액중에 3분간 가속화 시켰다. 마지막으로 증류수에 세척하여 전처리가 끝난 시편은 즉시 도금조로 옮겼다.

### 2-3 도금액

도금조는 500cc 폴리에틸렌 컵을 사용하였으며, 여기에 300cc의 도금액을 넣은후 물중탕으로 가열 시켰다. 도금액은 우선 용해하기 어려운 금속염부터 차례로 녹이고 준비된 도금액은 거름종이로 한번 거른다음 항온조에 넣기전에 반응 pH값보다 0.5 정도 높게 NaOH로 조정하였다. 그 이유로는 항온조에 넣어 반응온도까지 상승시킬때 약 0.5 정도의 pH의 감소를 나타내기 때문이다.

### 2-4 실험장치 및 조건

실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 도금을 하기전에 도금액은 설정한 도금 온도에서 5분간 유지시켰으며 이때 다시 pH를 맞추었다. 도금 반응 시간은 120분으로 하였으며 반응도중 pH값은 Fig. 1에 나타난 바와같이 주사기로써 매 5분마다 0.4cc의 28% 암모니아수를 넣어 욕의 pH값을 조절하였으며 이때의 오차범위는 ±0.1이었다. 환류 냉각기를 사용하는 대신 고무관을 사용하여 공기 냉각 시

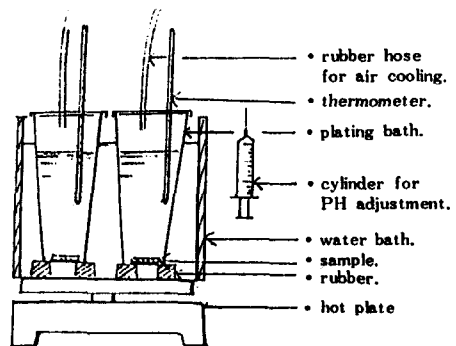


Fig. 1. Apparatus for experiment.

켰으며 고무판의 길이는 약 40cm 정도였다. 도금 반응이 끝난 시편은 즉시 뜨거운 증류수 (80~90℃) 로 세척하여 건조 시켰다.

2 - 5 박막의 결정상태 분석

박막의 결정 상태를 보기 위해 Mn filter에 Fe target과 Ni filter에 Cu target의 X-선 회절 분석기(일본 Rigaku X ray diffractometer)로써 (002) 면에 대한 강도를 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 우선 sodium malonate를 착화제로 한 기본욕을 선정하여 (Table-1, Table-2 참고) 결정배향성에 대한 최적 금속염의 농도를 구한후, 이 최적 금속염 조성비를 고정시키고 여기에 각종 착화제의 영향을 검토하였으며 또한 이들 착화제를 혼합시킨 이원 복합 착화제에 대한 영향도 보았다.

Table 1. Variation of concentration of metallic salts for optimum bath condition using malonate complexing agent

Chemicals	Concentration/M		
CoSO <sub>4</sub>	0.02 (0)	0.025 (1)	0.03 (2)
NiSO <sub>4</sub>	0.005 (0)	0.01 (1)	0.015 (2)
MnSO <sub>4</sub>	0.035 (0)	0.04 (1)	0.045 (2)

Table 2. Basic bath composition for Co alloy plating.

Chemicals	Concentration/M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5
Complexing agents	0.5 (A) 0.05 (B)
CoSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.03
NiSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.008
MnSO <sub>4</sub>	0.04

bath Temp: 75℃

bath pH (adjusted by NaOH): 8.5

3 - 1 기본욕 조성을 위한 금속염의 농도

기본욕에 금속염으로 CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, 및 MnSO<sub>4</sub>의 농도를 서로 조합시켜 27가지의 조성으로 변화 시키며 sodium malonate를 착화제로한 이들의 기본 농도를 Table.1에 표시하였다. 여기서 MnSO<sub>4</sub>의 첨가는 Co의 수직 결정 성장을 증가시키기 위함이고 NiSO<sub>4</sub>의 첨가는 포화자화값을 감소시키기 위함이다. 이때 CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>의 각 농도를 약해서 C, N, M으로 표시하면 농도 변화는 다음과 같이 27가지 농도조성비가 나온다.

$$\text{농도 조성비 가지수} = \sum_{M=0}^2 \sum_{N=0}^2 \sum_{C=0}^2 (C, N, M)$$

X-선 회절 분석기로 Co의 C축 수직 배향성에 가장 좋은 농도 조성비를 구하였으며 이를 Table. 2에 표시하였다.

3 - 2 착화제의 영향

Co합금 박막이 기록매체로서 자성특성을 갖는데는 반응 조건에 따라 많은 영향을 받는다. 즉, 인의 함량, 박막의 두께, 결정입자의 크기 및 결정배향성, 소지등의 특성에 따라 달라진다.

이들중 결정 배향성은 자성 특성에 미치는 영향중의 하나이며 이 배향성 또한 여러 조건에 따라 영향을 받게 된다. 우선 착화제 종류변화에 따른 영향을 검토 하였다. 착화제로서는 나트륨염의 succinate, tartrate, citrate, malonate, malate, maleate (NaOCOCF<sub>2</sub>·CHCO<sub>2</sub>N<sub>a</sub>), adipate, NTA (nitrotriactic acid), DTPA (diethyltriamine penta acetic acid) 및 EDTA-2Na 등 10가지를 사용하였다. Table. 2에서 한종류의 착화제 만을 사용할 경우에는 Table. 3에 표시한 착화제 A만을 사용하였으며 이원 복합 착화제를 사용할때에는 착화제 A-B의 농도를 조절하여 사용하였다.

3 - 2 - 1 착화제 A의 영향

3-2에 표시한 10가지의 착화제 시약을 무전해 도금욕의 착화제로 사용했을때 succinate, citrate, tartrate, malonate, malate 인 다섯종류만이 도금이

되었으며 이들 착화제가  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  과 착화합물을 형성할때에는 농도평형 상수(안정도 상수)인  $\log K_p$  값이 3~6 범위이다.

반면 NTA, DTPA, EDTA 와의 착화합물의 안정도 상수값은 10~20 범위인 높은값을 가진다. 따라서 안정도가 큰 착화제에 의해 착화합물이 형성될 때에는 너무 안정하여 도금이 되지 않음을 알수 있었으며 안정도 상수값이 3~6 정도의 작은값을 보이는 succinate 나 citrate 등은 도금이 잘됨을 알수 있었다. 5 종류의 착화합물로부터 석출된 도금면의 X선 회절선도를 Fig. 2에 표시하였다.

Cu를 target으로 사용한 이 X-선 회절선도상 Co의 (002) 면을 나타내는  $2\theta$  값은  $44.6^\circ$  이며 (100) 면에 대한 값은  $40.1^\circ$  였다. 또한 이 그림에서 succinate를 착화제로 한 X-선 회절도는 citrate의 그것과 매우 비슷하나 succinate만이 (002) 면에 대한 회절값을 보였다. Tartrate 또는 malate 인 경우는 회

절 양상이 서로 비슷하나 (002) 면에 대한 값은 전혀 볼수 없었다. Malonate인 경우는 앞의 경우와 다르게 (002) 면에 대한 회절값이 크게 보일뿐 아니라 (100) 면에 대한 값이 또한 상당함을 볼수있어 Co의 결정이 수직과 수평 배향을 동시에 취함을 알수 있었다. 따라서 Co의 수직결정 성장에는 succinate와 malonate가 다섯가지 착화제중 좋은 영향을 미침을 알수 있었다.

### 3-2-2 착화제 A-B의 영향

5 종류의 착화제 중 (002) 면의 강도가 큰것은 succinate와 malonate였었으므로 이 두 착화제를 주착화제 A로 취하고 나머지 4종류를 부착화제 B로 하여 두착화제를 조합하였다. 이때 주착화제 A의 농도는 0.5M로 하였으며 B의 농도는 A의 1/10인 0.05M로 하였다. 착화제 A에 대한 착화제 B의 종류 변화를 Table 3에 나타내었다. 이중 c축 수직배향

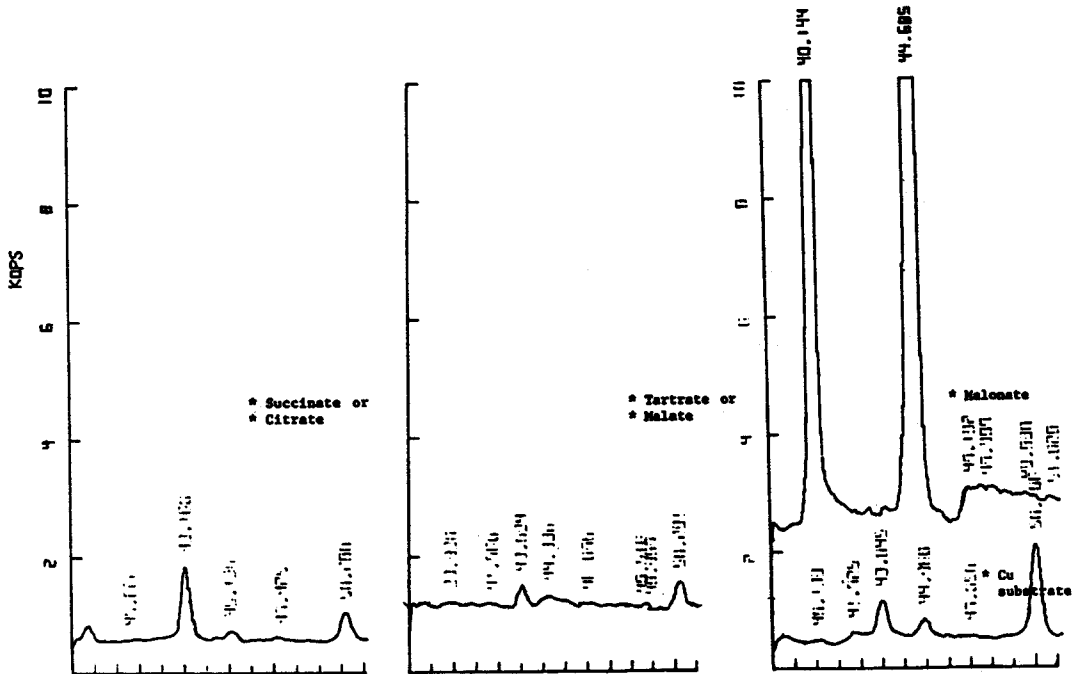


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for films with various complexing agents. Target:Cu, Filter:Ni film thickness:  $4\mu\text{m}$

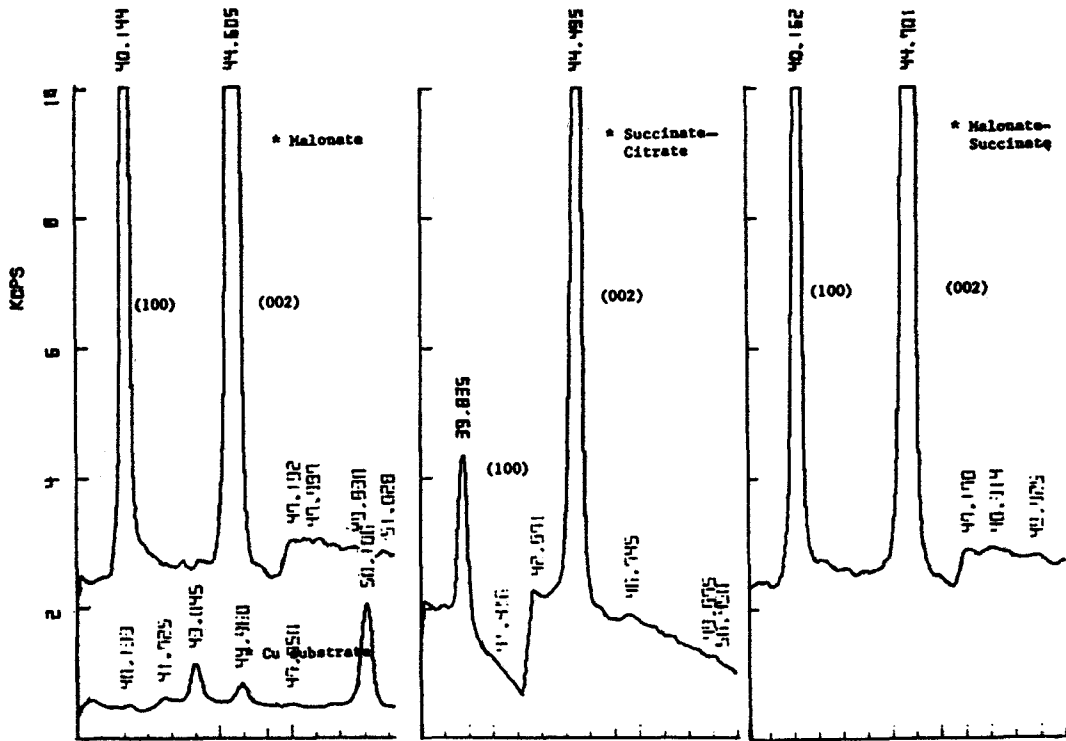


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for films with various complexing agents.  
Target:Cu, Filter: Ni film thickness: 4 μm

을 나타내는 (002)면에 대한 강한 peak를 보여주는 것으로는 단독 착화제인 malonate와 이원 복합 착화제인 succinate-citrate, malonate-succinate였으며 이의 X-선 회절도를 Fig. 3에 나타내었다.

이 결과에서 흥미로운 것은 Fig. 2와 Fig. 3을 비교해 보면 Fig. 2에서 succinate, citrate가 단독 착화제 A로 사용됐을때와 그림-3에서 succinate-citrate 이원 착화제 A-B로 사용되었을 때와는 Co수직 배향에 큰 차이를 볼수 있다.

Succinate-citrate 이원 착화제는 또한 (002)면에 대한 강한 회절 peak를 보일뿐만 아니라 (002)면에 대해 (101)면이나 (100)면의 회절각도가 상대적으로 아주 낮음을 볼수 있었다. 따라서 succinate-citrate 이원 복합 착화제는 Co의 수직 결정배향에 좋은 착화제 중의 하나임을 알수 있었다. 이 succ-

inate-citrate를 착화제로 한 욕에서 여러조건(pH, 온도, 착화제 농도, 환원제 농도 등)에 따라 수직 배향에 미치는 영향을 고찰 하겠다.

### 3 - 3 온도의 영향

온도에 따른 hcp구조의 수직 배향에 미치는 영향을 나타낸 전형적인 X-ray 회절도를 Fig. 4에 나타내었다. 그림의 왼쪽에 보이는 표는 X-ray 회절각도(2θ)를 45°에서 60°까지 변화시켰을때 나타난 이 값과 intensity에 대한 값을 나타낸 것이다. (100)면에 해당하는 이 값은 2.17이며 2θ의 값은 53°에서 나타난다. (002)면에 대해서는 이 값이 2.02이며 2θ는 약 57°이다 (101)면에서는 이 값이 1.91이며 2θ값이 61°이다.

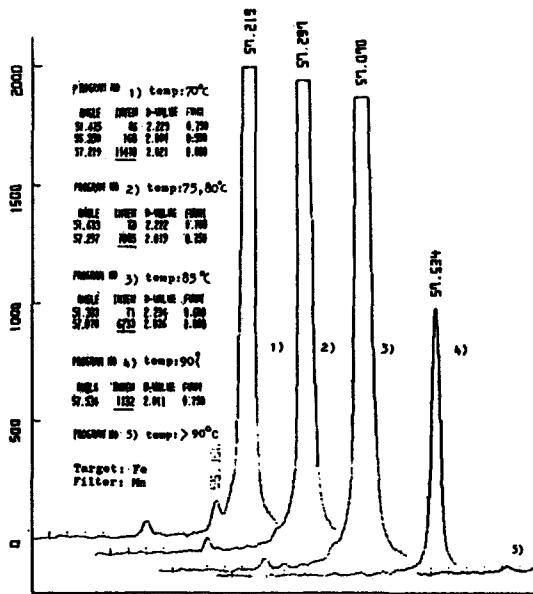


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for films with various temperature using Cu substrate. Film thickness : 4 μm

Table 3. Variation of complexing agent of sodium salt.

Complexing agent	
(A)	(B)
1) Succinate	
2) Tartrate	
3) Citrate	
4) Malate	
5) Malonate	
6) Succinate	Malonate
7) "	Malate
8) "	Tartrate
9) "	Citrate
10) Malonate	Malate
11) "	Succinate
12) "	Citrate
13) "	Tartrate

Fig. 4에서 온도 70°C에서의 (002)면에 대한 강도는 11410 CPS로 다른 높은 온도에서 보다 상당히 높았다. 온도가 증가할수록 수직배향이 감소함을 알았다. Co-P의 합금막에서 격자상수가 α-Co(a=2.514Å, c=4.105Å)의 그것보다 커짐은 α-Co 격자 사이에 P의 함유에 기인한다고 보고되어 있다. α-Co는 Co결정구조가 hcp 격자 구조일때를 말하며 β-Co는 Fcc구조일때를 말한다. Co-Ni-Mn-P 합금 박막에서 결정의 격자 상수는 인의 함유뿐만 아니라 Ni이나 Mn의 영향 또한 받을 것이다. 따라서 온도의 증가에 따른 수직배향의 크기가 줄어들고 결정형이 사라지는 현상은 Mn, Ni, P의 함량이 증가되어 hcp 구조가 비결정형으로 변화 되었다고 본다. 대체로 수직 결정 성장은 낮은 온도가 좋을 수 있었다.

3 - 4 pH의 영향

욕의 pH값을 8.15에서 9까지만 변화를 주었다. 여러욕의 pH값에 대해 (002)면에 대한 회절 peak를 Fig.5a에서 나타내었다. pH값 8.5까지는 peak의 크기가 증가함을 보이고 8.5~8.65 사이에 큰 peak가 나타난뒤 pH 8.8이상에서는 욕의 분해로 인해 회절 peak가 줄어든다. 이는 pH 증가에 따라 Mn(OH)<sub>2</sub>가 형성되어 욕이 불안정 해지기 때문에 일어나는 현상이라 보여진다. 또한 X-ray 회절도표에서 (100)면을 나타내는 peak가 pH 8.8에서 크게 나타났었다. 이 결과를 미루어 보아 Co의 hcp구조의 수직배향에 가장좋은 pH값은 8.5임을 알수 있었다. pH의 증가에 따른 도금표면의 모양은 거칠고 검은색 돌기가 생김을 볼수 있었다. (pH)9.2)

3 - 5 환원제의 영향

환원제로서는 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>를 사용했다. 농도를 0.1 M에서 0.6M까지 0.1의 변화를 주었을때 X-ray 회절상을 Fig.5b에 표시하였다. 온도에 따른 경향과 달리 반비례 곡선을 나타냈으며 환원제 농도의 증가에 따른 (002)면에 대한 peak의 강도가 감소함을 볼수 있었다. 환원제의 농도가 증가함에 따라 인의 함량이 증가하면서 결정구조 상태에 변형을 가져왔

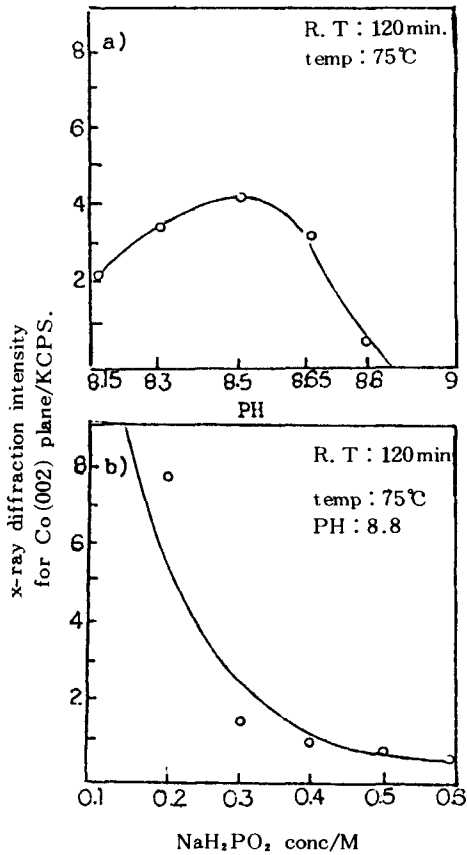


Fig. 5. Various PH and NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> concentration effect on the perpendicular orientation of HCP structure of Co-alloy film using Cu substrate.

기 때문이라 생각된다. 이것은 X-ray 회절상 (002) 면의 peak가 감소함에 따라 (100)면에 대한 peak또한 감소하는 것은 결국 Co결정구조 형태가 비결정형으로 변함에 따라 사라지기 때문일 것이다.

Succinate-citrate 욕에서  $\alpha$ -Co의 수직배향은 농도 0.1~0.2M의 환원제 농도에서 좋은값을 보였다. 그러나 순수한  $\alpha$ -Co의 hcp구조의 변형에 따른 자성의 영향을 아직 알수 없으므로 다음 논문에 이들의 관계를 검토할 예정이다.

3 - 6 MnSO<sub>4</sub>의 영향

MnSO<sub>4</sub>의 농도 또한 hcp 구조의 수직배향에 큰

영향을 보였다. Fig.6에서 MnSO<sub>4</sub>의 농도 변화에 대한 (002)면의 peak를 비교하였다. MnSO<sub>4</sub>의 농도를 0M에서 0.08M까지 변화를 주었을때 0.04 M MnSO<sub>4</sub>에서 가장 좋은 값을 보여준다. 이것은 malonate-malate bath (6)에서 보여주는 MnSO<sub>4</sub>의 최적 농도와 잘 일치함을 보였다. 또한 MnSO<sub>4</sub>의 농도가 0.04M 이상에서 peak의 크기가 떨어지는 것도 위의 bath와 유사하였다. 그러나 MnSO<sub>4</sub>의 농도가 0M일때 수직배향을 전혀 보이지 않는다고 보고되어 있는 malonate-malate 욕과는 달리 succinate-citrate 욕에서는 비록 0.04M에서 보여주는 회절 peak의 강도만큼 크지는 않지만 상당한 peak의 크기를 나타내었다. 0M MnSO<sub>4</sub> 인때에도 수평배향인 (100)면의 peak는 조금 보였을 뿐이며 MnSO<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 (100)면의 peak는 없어졌다. 이로 미루어 보아 MnSO<sub>4</sub>가 수직배향에 영향을 준다는 사실을 알수 있었다.

3 - 7 NiSO<sub>4</sub>에 대한 영향

일반적으로 포화자화 값은 Ni이 Co보다  $\frac{1}{3}$  정도의 크기이다. 박막중의 Ni 석출은 Co합금박막의 포화자화 (Ms) 값을 낮추주기 위해 첨가되고 있다. Ni-

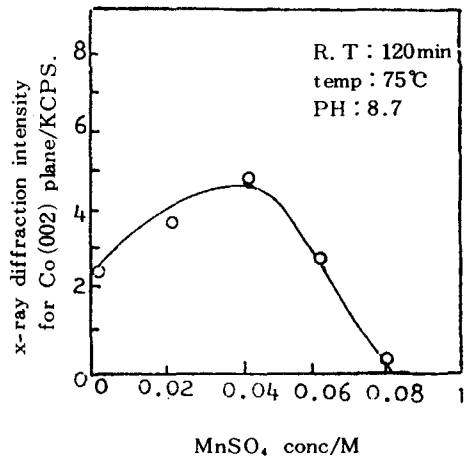


Fig. 6. MnSO<sub>4</sub> concentration effect on the perpendicular orientation of HCP structure of Co-alloy film using Cu substrate.

SO<sub>4</sub>의 농도변화에 대한 자성특성 및 막조정비는 다음 논문에서 상세히 보고 하겠다.

NiSO<sub>4</sub>의 농도에 따른 수직배향성은 0.008M에서 0.01M사이 배향성을 보일뿐 그외의 농도에서는 나타나지 않았다. 이것은 succinate-citrate bath에서 NiSO<sub>4</sub>의 hcp구조의 수직배향에 대해 선택성이 있다고 생각된다. NiSO<sub>4</sub>의 농도에 대한 (002)면의 회절강도와와의 관계를 Fig. 7 (a)에 표시하였다.

**3 - 8 Succinate-citrate 착화제 상호농도 변화에 대한 영향**

착화제에 대한 영향을 위의 NiSO<sub>4</sub>에 대한 영향과 매우 비슷한 거동을 보였으며 이를 Fig. 7 (b)에

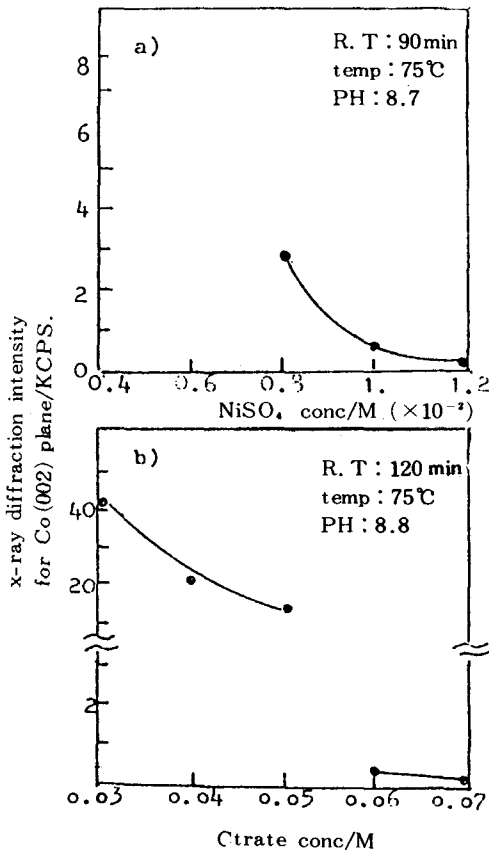


Fig. 7. NiSO<sub>4</sub> and citrate concentration effect on the perpendicular orientation of HCP structure of Co-alloy film using Cu substrate.

표시하였다. 착화제 succinate와 citrate 농도의 몰비 10 : 1을 기본욕으로 택하고 여기에 succinate의 농도변화를 주어왔다. 그결과 몰농도비가 10 : 1 이외에는 (002)면에 대한 peak가 아주 적거나 나타나지 않았으며 succinate 단독 착화제만으로 된 욕에서 부터 나타나는 회절상과 거의 같은 형태를 보였다. 이것은 succinate가 citrate와 10 : 1의 몰비일때만이 가장 좋은 착화제로 작용함을 알수 있었다.

다음 citrate를 변화시켰을 때에는 0.03M에서 0.05M사이 에 아주큰 peak를 보이는 반면 그외는 peak가 나타나지 않았다. succinate에서 보이는 선택성과 비슷한 영향을 보였다. 따라서 succinate - citrate 두 착화제가 함께 사용된 이원착화제 일때만이 좋은 영향을 보이며 그때의 농도는 succinate 0.5M에 대해 citrate가 0.03~0.05M 일때 좋은 결과를 나타내었다.

**4. 결 론**

무전해 수직박막에 대한 기초 연구로서 Co의 수직배향에 대하여 착화제 종류와 각종 조건에 따른 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Succinate-citrate, malonate-succinate인 2원 착화제와 malonate가 Co의 수직배향에 좋은 착화제였다. 또한 succinate-citrate를 기본욕으로 한 bath에서 온도와 환원제 농도가 증가함에 따라 낮은 온도(75°C), 낮은 환원제 농도(0.2M)에서 가장 강한 강도를 나타내었다. pH의 증가에 따라 첨가된 Mn<sup>2+</sup>이 Mn(OH)<sub>2</sub>로 되어 욕의 분해를 가져오며 욕의 불안정으로 인한 Co의 수직배향이 사라지고 hcp 구조가 수평으로 되는 결과를 보였다. NiSO<sub>4</sub>의 농도는 특정한 값인 0.008M 범위에서만 수직배향에 영향을 주었으며 착화제 농도 변화에서도 비슷한 거동인 선택성을 나타내었다.

특히 수직배향을 돕고자 첨가된 MnSO<sub>4</sub>는 0M에서도 수직배향성이 좋았으나 Mn<sup>2+</sup>농도가 증가함에 따라 hcp구조의 수평배향성이 차차 없어짐을 알았다.



결론적으로 succinate-sitrate를 착화제로한 욕이 수직결정 성장에 좋은 영향을 주는 새로운 무전해 도금욕임을 알수 있었다.

### 참고문헌

1. K. Kobayashi and G. Ishida, *J. Appl. Phys.*, **52**, 2453 (1981)
2. R. Sugita, T. Kunieda, and F. Kobashi, *IEEE Trans, Magn. mag-17*, 13172 (1981)
3. A. Otsubo, Y. Satao, and S. Shikama, *IECE Tech, Group Meeting of Magn-Rec. Japan*, MR 81-4 (1981)
4. T. Osaka and N. Kasai, *J. Metal Finishing Soc. of Japan*, **32**, 309 (1981)
5. T. Osaka, A. Goto, N. Kasai, and Y. Sugamuma, *J. Electrochem. Soc. of Jpn*, **49**, 792 (1981)
6. T. Osaka, N. Kasai, and I. Koiwa, *J. Electrochem Soc. of Jpn*, **130**, 568 (1983)
7. T. Osaka, N. Kasai and I. Koiwa, *ibid*, **130**, 790 (1983)
8. R. M. Bozorth, "Ferromagnetism," p441, D. Van Nostram, New York (1951)