

Co-(Al_{1-x}Fe_x) 합금계의 결정구조 및 자기적 성질

고 관 영 · 윤 석 길*

울산전문대학 금형설계학과
*울산대학교 재료공학과

Crystal structures and Magnetic properties of Co-(Al_{1-x}Fe_x) alloys

Kowan-Young Koh and Sokeel Yoon*

Dept. of Metal Mould Design Ulsan Junior College

*Dept. of Materials Science and Engineering University of Ulsan

요 약 소둔한 Co-(Al-Fe) 합금계의 결정구조 및 자기적 특성을 조사하였다. 소둔한 시편들은 $x = 0.05$ 에서는 초상자성을 나타내었고 $x \geq 0.10$ 의 범위에서는 강자성을 보여주었다. X-선 결정구조 실험 결과, 전 조성 범위에서 격자상수가 약 2.87 \AA 인 B2 구조를 띠고 있었다. Fe 원자 함량이 증가함에 따라 자기적 특성들은 증가하는 현상을 보여주었다. 본 합금계의 Fe 원자함량에 따른 자기적 특성들의 변화는 국부환경효과의 관점에서 해석할 수 있었다.

Abstract Crystal structures and magnetic properties of annealed Co-(Al-Fe) alloys have been investigated. Annealed specimens showed superparamagnetism when $x = 0.05$ and ferromagnetism when $x \geq 0.10$. Magnetization increased as x increased. X-ray diffraction data revealed that specimens were single-phase in B2(CsCl) structure with constant lattice parameter 2.87 \AA . The experimental results were analyzed on the point of view of the local environmental effect of magnetic atoms.

1. 서 론

Co-Al, Fe-Al 및 Ni-Al 합금과 같은 Transition Metal Aluminides의 자기적 성질은 에너지 밴드구조, 전자들의 상태밀도 등에 상당한 영향을 받으며 Okochi¹⁾, Eibler²⁾, Müller³⁾ 등은 CoAl 합금에 있어서 Self-consistent Augmented Plane Wave(APW) 및 Modified Korringa Kohn Rostoker(KKR) 이론으로 밴드(band) 구조를 계산하여 페르미 준위의 전자들의 상태밀도가 상당히 낮다고 설명하였다. Sellmyer⁴⁾ 등은 CoAl 합금계에서의 자기적 특성을 Al 원자 격자에서 Co 원자에 의해 형성된 국부 자기 모멘트에 의해 해석하였다. Vincze⁵⁾ 등은 BCC Fe-Co 합금계에서 Al 원자 첨가시 자기적 성질변화는 최인접 Al 원자가 Fe 원자의 자기 모멘트에 영향을 주지 않지만 Co 원자의 자기 모멘트는 감소시킨다는 Simple local 모델을 사용하여 설명하였으나 만족할만한 결과를 얻지는 못하였다.

본 연구에서는 CoAl 합금에 있어서 Al 원자를 0.05단위로 Fe 원자로 치환했을 경우 결정구조와 자기적 성질을 조사하고 이를 해석함에 있어서 국부환경효과의 타당성을 제시하였다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 연구에 사용한 합금은 3N5 이상의 순도를 가진 원소들로 $0 < x \leq 0.50$ 범위에서 총량 40g 정도되게 평량한 후 10^{-3} torr 진공상태에서 순수한 아르곤가스로 여러번 세척한 후 약 1/2 기압의 아르곤 가스로 채워진 진공 아르곤 아-크로에서 제조하였다. 이때 균질화를 위하여 3~5회 뒤집어서 재용해 하였으며, 용해시 결손(loss)이 약 0.5% 이하인 합금만을 선택하였다. 각 합금은 분쇄기로 파쇄하였으며, 비교적 큰 덩어리는 급속응고 리본 제조용 시편, $\sim 3 \times 2 \text{ mm}$ 타원형 파편은 자화측정용 소둔시편, 나머지는 약 250mesh 분말로

분쇄하여 X선 시편으로 사용하였다. 자화시편과 X-선 시편은 균질화, 내부응력제거 및 상의 안정화를 위하여 진공 아르곤 분위기 하에서 석영관에 넣어 봉한 후 약 $830 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 약 12시간 소둔처리를 한 다음 수냉시켰다. 동일한 구조에서 냉각속도에 따른 원자격자점 변화를 관찰하기 위한 $x=0.30, 0.35$ 및 0.40 조성에서의 급속응고 시편은 Cu 단상물을 이용하여 리본(폭: $3 \sim 5\text{mm}$, 두께: $30 \sim 50\mu\text{m}$) 상태로 제조하였으며, 이때 냉각속도는 이상 점속으로 가정할 경우 약 10^5 K/sec 이었다.

2.2 X-선 실험

X-선 회절 실험은 X-선 회절기(X-ray Diffractometer, 11P3A, JOEL)를 사용하였으며, Target은 Cu, Filter는 Ni를 사용하였다. 급속응고 시편은 결정 이방성을 제거하기 위하여 잘게 분쇄하여 측정하였다.

2.3 자화측정

자화측정은 최대 자기장의 세기가 10kOe 인 진동시료형 자력계(VSM, PARC Model 155)를 사용하였으며, 액체질소를 이용하여 $77\text{K} \sim 800\text{K}$ 온도범위에서 측정하였다. 저온($77\text{K} \sim$ 상온)의 경우, Cryostat를 이용하였으며, 온도측정은 Copper-Constantan 열전대를 사용했다. 고온(상온 $\sim 800\text{K}$)의 경우는 고온 오븐을 이용하였으며 온도측정은 Chromel-Alumel 열전대를 사용했다. 급속응고 시편은 자기 이방성을 제거하기 위하여 잘게 분쇄하여 측정하였다.

표준시편으로는 20°C 에서 포화자화가 $55.1 \pm 0.1(\text{emu/g})$ 인 순수한 Ni($>4\text{N}$)을 사용했다.

3. 결 과

3.1 결정구조

X-선 회절 실험결과, 전 조성범위에서 격자상수가 약 2.87 \AA 인 B2(CsCl) 구조로 판명되었다.(그림 1,2) 동일한 조성일때, 소둔한 시편과 급속응고한 시편은 상호 피크 강도에서 약간의 차이가 있었다.

3.2 자기적 성질

소둔한 시편의 경우, $x=0.05$ 에서는 비포화적인 σ (자화값)-H(인가자장) 곡선(그림 3)을 나타내고 자장의 증가와 감소시 동일한 자화값을 나타내며 x^{-1} (역자화율)-T(온도)곡

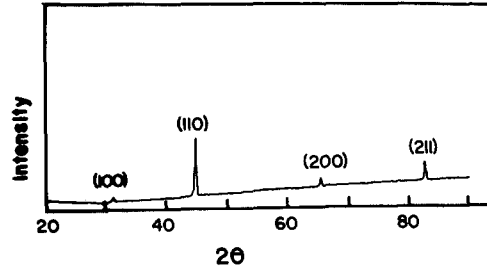


Fig. 1. Crystal structure of CoAl_{0.75}Fe_{0.25} alloy.

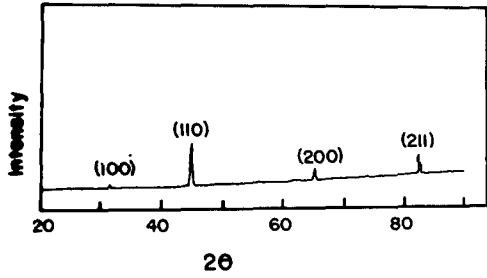


Fig. 2. Crystal structure of CoAl_{0.50}Fe_{0.50} alloy.

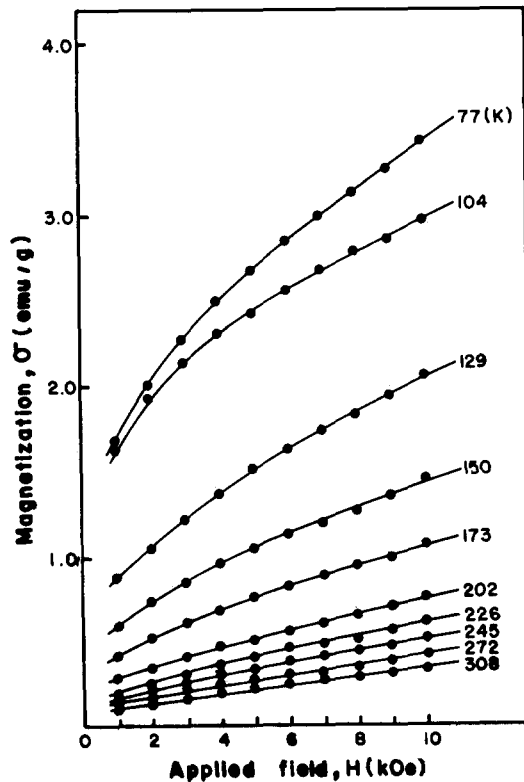


Fig. 3. σ -H isotherms of CoAl_{0.95}Fe_{0.05} alloy.

선(그림 4)에서 Curie 온도가 $\sim 0 \text{ K}$ 인 초상자성의 특성을 보여주었다. $x \geq 0.10$ 의 범위에

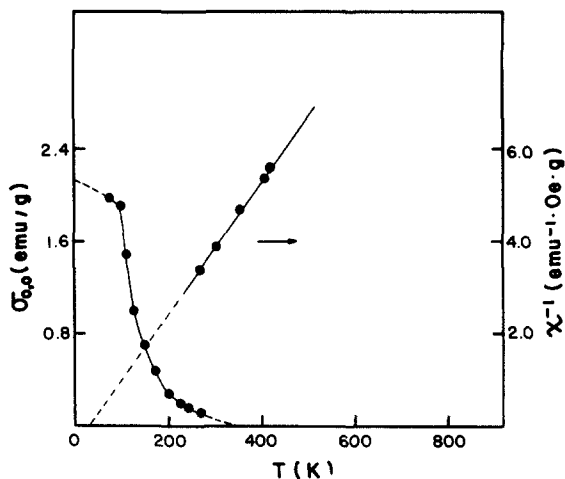


Fig. 4. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility versus temperature of annealed CoAl_{0.9}Fe_{0.05} alloy.

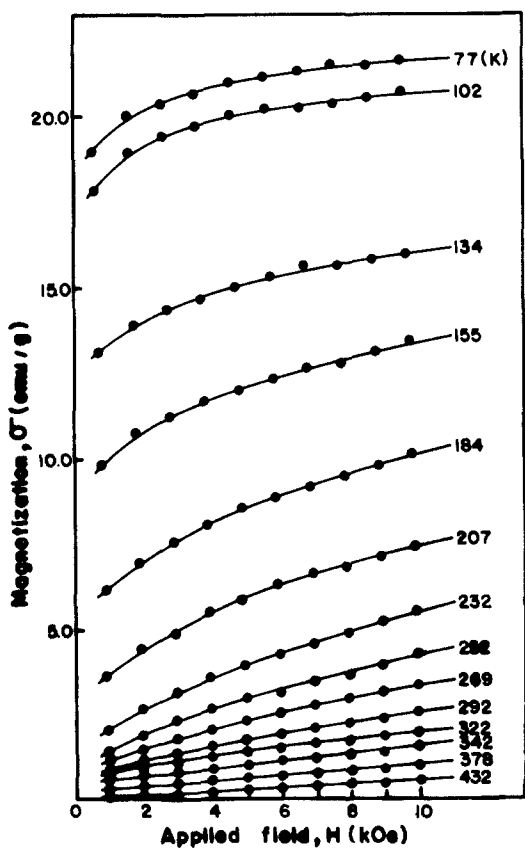


Fig. 5. σ -H isotherms of CoAl_{0.9}Fe_{0.10} alloy.

서는 포화적인 특성을 갖는 σ -H 곡선(그림 5)을 보여주었고, Arrott 곡선, $\sigma_{0,T}$ (자발자화)-T곡선 및 χ^{-1} -T곡선으로부터 Curie 온도(T_c)와 포화자화($\sigma_{0,0}$)의 값을 구했다.(그림 6,7,8) 이들 강자성 합금에 대한 실험적인

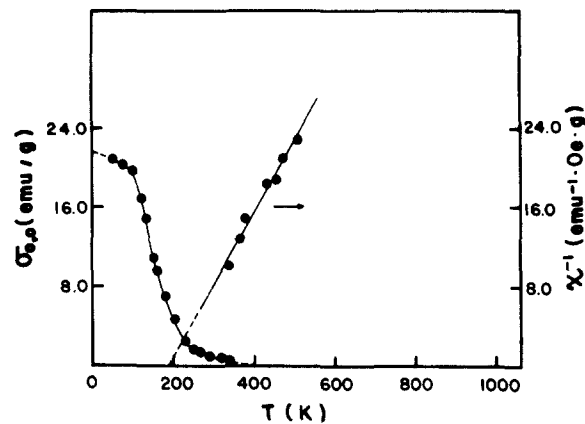


Fig. 6. Spontaneous magnetization and reciprocal susceptibility versus temperature of annealed CoAl_{0.99}Fe_{0.01} alloy.

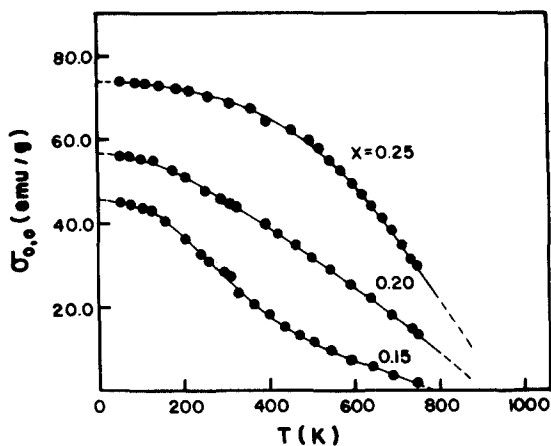


Fig. 7. Spontaneous magnetization versus temperature of annealed CoAl_{1-x}Fe_x (X=0.15, 0.20, 0.25) alloys.

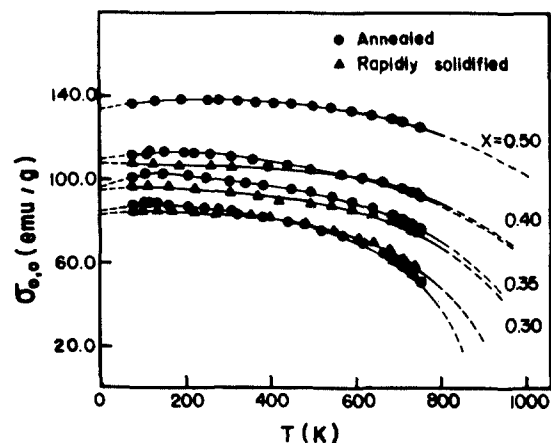


Fig. 8. Spontaneous magnetization versus temperature of annealed and rapidly solidified CoAl_{1-x}Fe_x (X=0.30, 0.35, 0.40) alloys.

결과들을 표 1에 나타내었으며, 분자당 2S(스핀 자기모멘트)의 값은 $\sigma_{0.0}$ 값으로 부터 계산하였다. 전 조성에 대하여 Fe 원자함량이 증가하면 자기적 특성값들도 증가하는 현상을 보여주었다.

$x \geq 0.30$ 의 합금인 경우, 자발자화($\sigma_{0.T}$)의 온도에 대한 변화를 나타낸 곡선에서 약 110K 부근일때 온도가 감소함에 따라 오히려 $\sigma_{0.T}$ 가 감소하는 현상을 보여주었다. $x=0.30, 0.35$ 및 0.40 에서의 급속응고한 시편은 포화적인 $\sigma-H$ 곡선 및 $\sigma_{0.T}-T$ 곡선을 갖는 강자성을 나타내었고 소둔한 시편의 자기적 특성과 비교시 2S 값은 거의 동일하였다.(그림 8참조)

4. 고 찰

4.1 결정구조

CoAl 합금은 B2(CsCl) 구조를 띠고 있는데 이때 Co 원자는 A격자점을, Al원자는 B격자점을 차지하고 있다.(그림 9) 이 합금에서 Al 원자 대신 Fe원자가 치환되었을 경우 격자점 점유도는, Koh⁷⁾와 Booth⁸⁾ 등이 FeAl 합금에서 Al원자에 Co원자가 치환했을 경우 Co원자는 Fe원자 격자점을 공유한다는 것을 밝힌 바와 같이, Co원자 격자점을 차지한다고 생각할 수 있다. 이때 Al원자의 A,B격자점 점유도는 규칙인자(α)로 나타낼 수 있는데 $\alpha=1.0$ 은 B격자점만을 차지하고 $\alpha=0.5$ 는 A,B격자점을 공히 균등하게 차지하는 것을 의미한다. Al원자의 격자점 점유도는 결정의 구조인자(F^2)에 주요한 인자가 되며 이는 회절선의 적

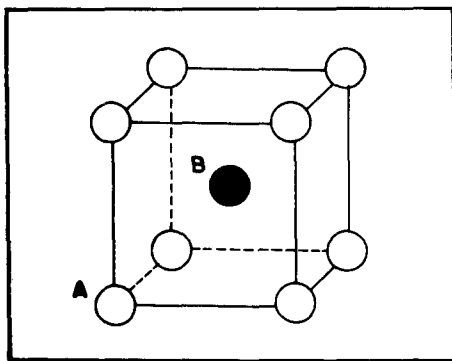


Fig. 9. The unit cell of CsCl type crystal structure. Co atoms favor A site, Al atoms favor B site.

분강도에 영향을 미친다. 따라서 X-선 회절 결과로 부터 α 값은 실험적으로 구할 수 있다. (그림 10) 그림 10에서 알 수 있듯이 전 조성에서 α 값은 0.85~0.95의 범위에서 존재하였으며 이는 Fe원자가 첨가함으로써 Al원자들이 A격자점으로 이동하여 그 양 만큼 Co원자들을 B격자점으로 밀어냄을 의미한다.

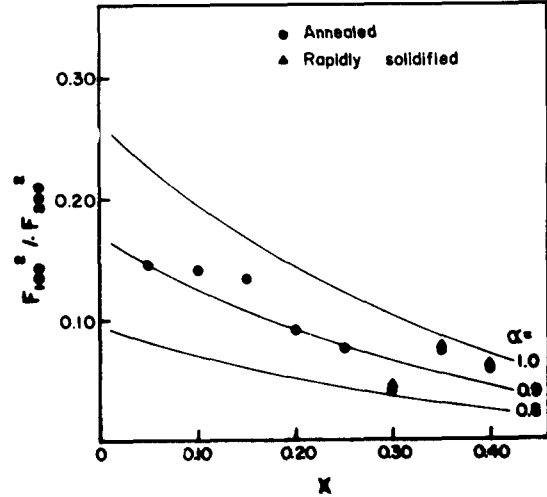


Fig. 10. The ratios of structure factors, F_{100}^2/F_{200}^2 for X-ray diffraction in $CoAl_{1-x}Fe_x$ alloys as a function of X and α .(--- : calculated)

$x=0.30, 0.35$ 및 0.40 조성에서의 소둔 및 급속응고한 시편의 규칙인자의 값은 매우 큰 차가 있었다. 이는 동일한 조성에서 냉각속도의 차이에 따른 원자의 격자점 점유도에서 큰 변화가 없음을 의미한다.

4.2 자기적 성질

X-선 회절 실험 결과에서 Al원자 격자점 점유도는 각 조성(x)에 따라 상당한 차이가 있음을 보여주었다. 이는 조성(x)에 따른 자기적 성질의 차이를 평균 3d+4s 전자농도의 관점에서 보다는 국부환경효과의 관점에서 해석하는것이 타당하다는 것을 입증한다. 자기적 성질에 국부환경효과를 성공적으로 적용한 예는 Fe-Co계에서 Hamada⁵⁾, Fe-Co-Al계에서 Vincze⁶⁾, Fe-Al계에서 Vincze⁹⁾ 및 Cable¹⁰⁾ 등의 보고를 들 수 있으며 이들 보고에서 기본개념은 3d 원자의 3d band는 인접원자의 종류와 수에 따라 변하고 이에 따라 자기 모멘트의 값이 변한다는 입장이다. 본 합금계의

자기적 성질에 국부환경효과를 적용할 때 가장 중요한 인자는 자성원자(Co, Fe)의 비자성 최인접원자(Al)수이며 이는 아래에 주어진 평균 격자점 점유도로부터 계산할 수 있다. (그림 9, 10 참조)

격자점 원자	A-site	B-site
Co	$\alpha(1-x)$	$1-\alpha(1-x)$
Fe	x	-
Al	$(1-\alpha)(1-x)$	$\alpha(1-x)$

이 점유도값은 평균값으로서 합금전체에 격자점 점유도가 균일하게 유지된 경우이고 α 값은 Al원자의 A, B 격자점 점유상태를 나타내는 규칙인자이다. 그러나 Cable¹¹⁾ 등이 Random filling 방법을 이용한 컴퓨터 모의실험을 통하여 평균 규칙도가 주어졌을 경우 국부적으로 규칙도가 다른 부분들로 구성된다는 것을 제시한 바 있다. 그러므로 본 연구에서는 합금전체에 걸친 Al원자의 격자점 점유도가 평균 규칙도 α 값으로 주어지는 균질형 모델(Homogeneous model)과 Al원자가 원래 선호하는 B 격자점을 고수하는 부분으로 이루어진 규칙상(Ordered phase)과 A, B 격자점을 동등하게 차지하는 부분으로 이루어진 불규칙상(Disordered phase)으로 구성되어진 비균질형 모델(Heterogeneous model)로 고찰하였다. 비균질형 모델에서도 평균 규칙도는 α 값으로써 규칙상 및 불규칙상의 부피분율은 각각 $(2\alpha-1)$ 및 $(2-2\alpha)$ 으로 주어진다. 두 상의 격자점 점유도는 아래와 같다.

격자점(site) 상(phase)	A-site	B-site
규 칙 상	Co $1-x$	x
	Fe x	-
	Al -	$1-x$
불규칙상	Co $1/2(1-x)$	$1/2(1+x)$
	Fe x	-
	Al $1/2(1-x)$	$1/2(1-x)$

인접원자의 종류와 수에 따른 Co원자 및 Fe원자의 자기모멘트 값은 다음과 같은 가정을 적용하여 구하였다. Vincze⁶⁾와 Cable¹⁰⁾ 및 Nathans¹¹⁾의 결과에 의하여 Fe원자 자기모멘트가 최인접 Al원자의 갯수가 3개 이하인

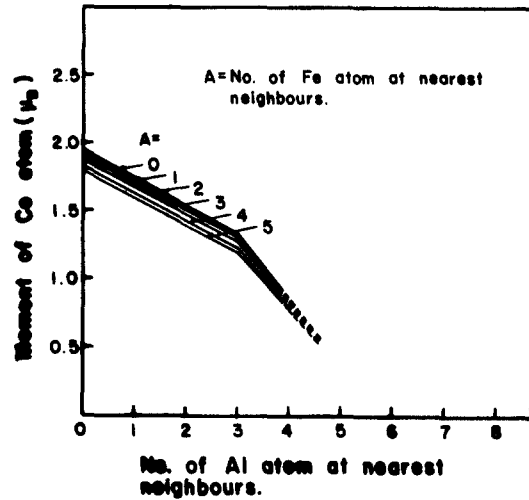


Fig. 11. Variation of the magnetic moment of an Co atom with the number of Al nearest neighbours.

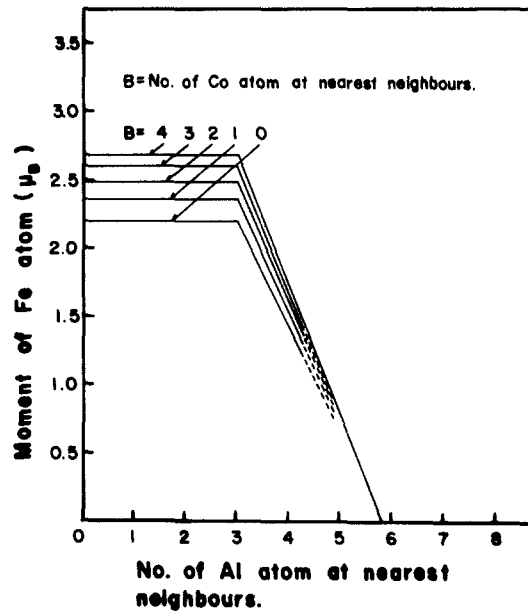


Fig. 12. Variation of the magnetic moment of an Fe atom with the number of Al nearest neighbours.

때는 $2.20\mu_B$, 4개의 Al원자가 존재할 때는 $1.50\mu_B$, 5개 Al원자일 때는 $0.67\mu_B$ 로 가정하였다. 또한 최인접 Co원자수에 의한 Co원자와 Fe원자의 자기모멘트 값의 변화는 Hamada의 결과를 따른다고 가정하였다.⁵⁾ 이 결과에

의하여 최인접 Co원자에 의한 Fe원자의 자기 모멘트는 순수한 Fe원자의 자기 모멘트에 비하여 증가한다고 가정하였다. 또한 Al원자의 3s궤도 에너지 준위는 Co원자의 3d궤도준위보다 높고 Fe원자의 3d궤도준위보다 낮으며, Co원자는 원자당 1.71hole이 존재한다고 가정하였다¹²⁾. Al원자의 농도가 Co원자 농도에 비해 상대적으로 작을 때는 3s궤도의 2개의 전자가 전부 Co원자의 3d궤도로 이동해 간다고 생각할 수 있으며, Al원자의 농도가 Co원자농도와 비슷할 경우에는 Co원자뿐만 아니라 Fe원자의 자기모멘트 동시에 영향을 받는다고 생각할 수 있다. 이 가정에 의하여 최인접 Al원자의 갯수에 따른 Co원자와 Fe원자의 자기 모멘트 변화를 그림 11, 12에 나타내었다.

(i) 균질형 모델(Homogeneous model)

균질형 모델에서 분자단위당 자기 모멘트의 값은 다음으로 표현할 수 있다.

$$M_A = \alpha(1-x)M_A^{Co} + xM_A^{Fe} \quad (1)$$

$$M_B = [1-\alpha(1-x)]M_B^{Fe} \quad (2)$$

$$M = M_A + M_B$$

여기서, A 격자점과 B 격자점에서의 자기 모멘트 값인 M_A 와 M_B 는 그림 10, 11를 이용하여 구할 수 있다. M이 강자성 모멘트를 갖기 위해서는 M_A 와 M_B 둘 다 유한한 값을 갖고 결합 연결(bond percolation) 조건을 만족하여야 하며 다음의 식으로 표현 되어진다.

$$8[\alpha(1-x) - 0.86\delta x] < 5.8 (M_A \approx 0 \text{인 조건}) \quad (3)$$

$$1 - \alpha(1-x) > 0.178 (\text{결합연결조건}) \quad (4)$$

식(3)은 A 격자점의 Co원자와 Fe원자가 강자성 모멘트를 갖기위한 최인접 Al원자수에 대한 조건을 나타내며(그림 11, 12) B 격자점의 Co원자와 Fe원자는 모든 조성에 대하여 항상 이 조건을 만족하고 있다. δ 는 Co원자로의 Al원자의 전하이동 우선정도를 나타내며 본 연구에서는 Co원자 함량이 Al원자 함량보다 많기 때문에 $\delta=1$ 로 가정하였다. 식(4)는 식(3)이 만족할 경우 Fe 및 Co원자가 인접한 Fe, Co원자와의 연결효과를 나타낸다. 식 (3), (4)이 균질형모델에서의 자기적 상태를 형성하며(그림 13) $x=0.10$ 일 경우 강자성 임계치의 α 값이 약 0.90이다. 이 값은 $x=0.10$ 일 때 실험치의 α 값이 약 0.92 정도이므로 매우

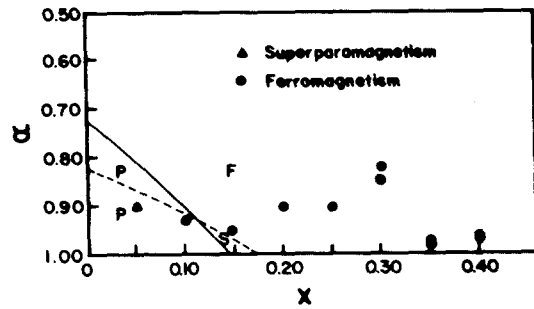


Fig. 13. Magnetic phase diagram of homogeneous model in $CoAl_{1-x}Fe_x$ alloys.

The solid line is the boundary for magnetic atoms to assume and the broken line is the bond percolation limit.

P, S and F denote paramagnetic, superparamagnetic and ferromagnetic regions.

잘 일치하고 있다. 그러므로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 균질형 모델은 x 와 α 에 따른 $CoAl_{1-x}Fe_x$ 합금계의 자기적 변화를 적절히 설명할 수 있다고 생각한다.

또한 x 와 α 에 따른 분자당 스핀 자기 모멘

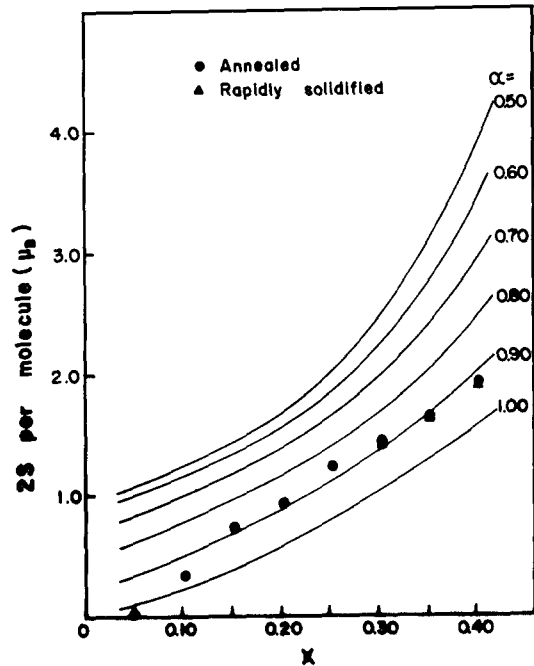


Fig. 14 Measured spin magnetic moment per molecule are compared with those values calculated for various x and α , using the homogeneous model.

트 값을 계산하여 실험치와 비교한 결과 만족스럽지는 못하지만 대체적으로 비슷한 경향을 보여주었다.(그림 14)

(ii) 비균질형 모델(Heterogeneous model)

비균질형 모델에서의 분자단위당 자기모멘트 계산은 다음으로 표현된다.

$$M = (2\alpha - 1)M_o + (2 - 2\alpha)M_d \quad (5)$$

$$M_o = [(1-x)M_{oA}^{Co} + xM_{oA}^{Fe}] + xM_{oB}^{Co} \quad (6)$$

$$M_d = [1/2(1-x)M_{dA}^{Co} + xM_{dA}^{Fe}] + 1/2(1-x)M_{dB}^{Co} \quad (7)$$

여기서 'o'와 'd'는 규칙상과 불규칙상을 나타내며 'A'와 'B'는 A격자점과 B격자점을 나타낸다. 각각의 M값은 그림 11, 12를 이용하여 구할 수 있다. 규칙상이 강자성을 띠기 위해서는 M_{oA}와 M_{oB}가 유한한 값을 가져야 하고 결합연결조건¹³⁾을 만족하여야 하며 다음으로 표현할 수 있다.

$$8[(1-x) - 0.86\delta x] < 5.8 (M_{oA} \neq 0 \text{인 조건}) \quad (8)$$

$$x > 0.178 (\text{결합연결조건}) \quad (9)$$

불규칙상의 경우에는 모든 x의 값에 대해 이 두 조건을 항상 만족하고 있다. 그러나 각 상이 강자성을 띠다 하더라도 부피분율이 낮아서 작은 Cluster들로 존재한다면 합금전체로서는 강자성보다는 초상자성을 나타내게 되고 부피분율이 어떤 임계값 이상으로 증가하여 Cluster들이 연결되어 소지(matrix)를 형성하면 강자성의 특성을 나타내게 된다¹³⁾. 이를 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$(2\alpha - 1) > 0.304 (\text{규칙상의 부피연결 조건}) \quad (10)$$

$$(2 - 2\alpha) > 0.304 (\text{불규칙상의 부피연결 조건}) \quad (11)$$

식 (8)~(11)이 비균질형 모델에서의 자기상태도를 형성하며 (그림 15) x < 0.148 범위에서는 규칙상은 M_{oA} 값이 0이고 M_{oB} 값이 0이 아니다. 최인접 Fe, Co 원자와의 결합연결조건을 만족하지 않아 상자성을 나타낸다. 0.148 ≤ x ≤ 0.178 범위에서는 규칙상의 M_{oA}, M_{oB} 값은 0이 아니나 결합연결조건이 만족하지 않아 x = 0.148 근처에서는 상자성을 띠지만 x = 0.178 부근에서는 강한 초상자성을 띠게 된다. x ≥ 0.178 범위에서는 규칙상의 M_{oA}

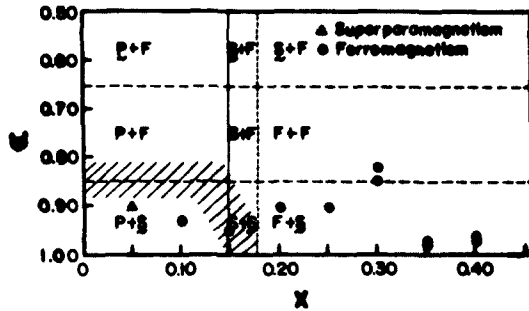


Fig. 15 Magnetic phase diagram of heterogeneous model in CoAl_{1-x}Fe_x alloys.

The solid line is the boundary for Fe atoms in the ordered phase to assume moments, the dotted line is the bond percolation limit for the ordered phase and the broken line is the bulk percolation limit for either phases.

The shaded area is for possible superparamagnetism.

Underlined letters indicate the magnetism of a phase which forms matrix and Non-underlined letters are for a phase which exists in the form of finite size clusters.

와 M_{oB} 값은 0이 아니고 결합연결조건이 만족하여 강자성을 띠게 된다. 불규칙상은 모든 조성에 대하여 M_{dA}, M_{dB} 값이 0이 아닌 값을 갖고 결합연결조건을 만족하지만 상의 분율이 0.304 값을 초과하지 않으면 작은 Cluster들로 존재하게 된다. 이 상태에서 평균 규칙도가 0.90이라고 가정할 때 x = 0.18일때 강자성 임계치가 존재하므로 이는 실험치의 강자성 임계치(x = 0.10)와는 상당한 차이가 있다. 그러므로 x와 α에 따른 자기적 성질 변화를 적절히 설명할 수 없다고 생각한다.

x > 0.30의 조성에서 나타난 특이한 현상 즉 저온(<110K)에서 온도가 감소함에 따라 자화가 감소하는 현상은 Mictomagnetism의 존재 가능성을 보여주며, 이 현상은 강자성의 성질을 띤 작은 불규칙상 Cluster가 강자성의 규칙상 소지내에 산재하고, 저온에서 Cluster의 모멘트 방향이 소지의 모멘트 방향과 다르게 존재할 때 나타날 수 있다. 이러한 현상은 FeAl_{1-x}Co_x 합금계에서 Co원자함량이 30 a/o 부근에서 나타나는 것으로 보고된 바 있다⁷⁾. 본 연구에서 언급한 '규칙상'과 '불규칙상'은

Al원자의 격자점 점유상태가 상대적으로 다른 영역을 나타내는 것으로 이는 Koh⁷⁾가 발표한 바와같이 격자상수의 10배 보다 작은 미세한 크기를 갖는다고 생각할 수 있다.

5. 결 론

CoAl_{1-x}Fe_x 합금계에 있어서 자기적 특성은 $x=0.05$ 일때는 초상자성을 나타내었고 $x \geq 0.10$ 의 범위에서는 강자성을 보여 주었다. 그리고 Fe원자 함량이 증가함에 따라 자기적 특성도 증가하였다. X-선 회절 실험 결과 전 조성범위에서 B2(CsCl) 구조를 띄고 있었으며 규칙인자의 값(α)은 0.85~0.95의 범위에 포함되었다. 조성(x)과 규칙인자(α)에 따른 자기적 특성의 변화는 국부환경 효과를 적용하여 설명할 수 있었으며 Al원자의 격자점 점유도의 불규칙정도는 합금내에 균일하게 분포되어 불규칙상의 Cluster들은 매우 적은 것으로 생각할 수 있었다. $x \geq 0.30$ 인 조성의 합금에서는 저온 (<110K) 영역에서 Mictomagnetism으로 볼 수 있는 현상이 나타났다.

참 고 문 헌

1. M. Okochi and K. Yagisawa : J. Phys. Soc. Jpn., 51, 1166(1982)
2. R. Eibler and A. Neckel : J. Phys., F10, 2179(1980)
3. C. Muller, H. Winn, W. Blau, P. Ziesche and V. P. Krivitskii : Phys. Stat. Sol., (b) 95, 215(1979)
4. D. J. Sellmyer, G. R. Caskey and J. Franz : J. Phys. Chem. Solids, 33, 561 (1972)
5. N. Hamada : J. Phys. Soc. Jpn., 46, 1759 (1979)
6. I. Vincze and M. J. Besnus : J. Phys., F5, 2129(1975)
7. K. Y. Koh : Ph. D. Thesis, University of Ulsan, 1990
8. D. E. Okpalugo and J. G. Booth : J. Phys., F15, 2025(1985)
9. I. Vincze : Phys. Stat. Solid., 7, KA3 (1971)
10. J. W. Cable, L. David and R. Parra : Phys. Rev., 16, 1132(1977)
11. R. Nathans, M. T. Pigott and C. G. Shull : J. Phys. Chem. Solids, 6, 38(1958)
12. L. Pauling : Phys. Rev., 54, 899(1938)
13. L. J. de Jongh : Magnetic phase transition, Ausloos(Ed), Springer, Berlin, 172 (1983)