

Mg-Mn 페라이트의 비자성 이온첨가에 의한 포화자화 감소효과

유 병 두 · 김 종 오
충남대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Effect of Reducing the Saturation
Magnetization by Substituting the Non-magnetic Ion in Mg-Mn Ferrites.

Beoung-Doo You and Chong-Oh Kim

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 302-764, Korea

초 록 마이크로웨이브 Mg-Mn 페라이트에서 비자성 이온인 알루미늄으로 Fe 이온을 치환하여 포화자화를 낮출 수 있다. 이것은 마이크로웨이브 페라이트의 사용 주파수 영역의 확장을 위해 필요하다. 이때 다른 특성의 변화가 수반되는 것은 검토해 봐야 할 점중의 하나이다. 본 연구에서는 MgO : MnO : Fe₂O₃를 1.0 : 0.1 : 0.95 몰비로 제조한 마이크로웨이브 페라이트 [화학식 : (MgO)_{1-x}(MnO)_{0.1}(Al, Fe_{1.9-x}O_{2.85})]에서 Al을 0.1에서 0.4까지 첨가한 경우의 전기적·자기적 특성을 미세조직과 아울러 조사하였다. 포화자화 값은 첨가량에 따라 감소하였으며 강자성공명 선폭도 마찬가지였다. H_c 값은 첨가량 0.2 이상에서 103.48 A/m (1.30e) 이하로 나타났으며 각형비는 모두 우수하였다. 공명 자기장은 첨가량에 따라 거의 변화가 없었다. 이상과 같은 실험 결과로부터 적절한 조성범위에서 각각의 물성을 조합하여 넓은 범위의 마이크로웨이브 소자에 응용할 수 있는 제반 물성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT The reduction of saturation magnetization in the Mg-Mn microwave ferrites was achieved by substituting the non-magnetic Al ion for Fe ion. It is necessary for extending the operation frequencies that there is no change in other properties of the microwave ferrites. The electrical and magnetic properties are characterized where the composition of the ferrites studied was given by the general formula (MgO)_{1-x}(MnO)_{0.1}(Al, Fe_{1.9-x}O_{2.85}) with x ranging from 0.1 to 0.4. The saturation magnetization and the ferromagnetic resonance linewidth was decreased by the substituting amount of Al₂O₃. The value of coercive field was low enough over the composition of x=0.2 and the high squareness ratio was obtained all over the amount of substitution. It is feasible to select the proper application area with the combination of various properties ; that is, low coercive field, high squareness ratio, optimum saturation magnetization and ferromagnetic resonance linewidth.

1. 서 론

소자작용(device action)의 원천(source)으로써 페라이트를 사용해서 마이크로웨이브 신호를 제어하는 것은 고도로 전문화된 기법이다. 마이크로웨이브용 Mg-Mn 페라이트에서 포화자화 값을 낮추기 위해 Al³⁺, Cr³⁺, In³⁺, Sc³⁺ 등을 Fe³⁺ 대신 치환시키는데 이것은 zero field loss를 없애기 위해서도 필요하다.

이때 다른 특성들을 그대로 유지하면서 단지 포화자화 값만이 변해주시기를 기대하지만 치환원소 때문에 그 이외 다른 특성이 변한다

면 문제가 된다. 따라서 같은 양이라도 그 효과면에서 훨씬 뛰어난 치환 원소가 있다면 위에서 언급한 부수효과는 줄일 수 있을 것으로 본다.

1954년 L.G. Van Uitert 등은 Al³⁺을 넣어서 포화자화(4πM_s) 값이 변화된 시료의 손실 측정결과를 보고하였고¹⁾ 이듬해인 1955년 Al³⁺를 점점 증가하여 포화자속밀도를 166mT에서 27mT까지 변화시킨 결과를 보고하였다.²⁾ 또 1990년 N. Sparvieri 등은 일정한 조성의 Mg-Mn 페라이트에 단순히 Al₂O₃를 Fe₂O₃ 대신 첨가하여 포화자화를 낮출 수 있었으나 유

전손실과 ΔH (Ferromagnetic resonance linewidth)는 변하지 않은 결과를 얻었다고 보고하였다.³⁾ Al_2O_3 이외의 아주 적은 양의 첨가제에 대한 연구 결과도 보고되었는데 1984년 Bulgaria의 K. A. Krezhar 등은 제5회 국제 웨라이트 학술대회에서 $Mg_{1.157}Mn_{0.460}Fe_{1.382}O_4$ 의 기본조성에 희토류 원소와 Y_2O_3 를 1wt% 까지 첨가했을 때의 여러가지 물성변화에 대해 연구한 결과를 보고하였다.⁴⁾ 이들에 의하면 포화자속밀도 값은 Y, Ce, Dy, Ho 등에 의해서는 증가하고, Nd, La에 대해서는 어느 함량이상에서 급격히 감소한다고 보고하였다. 그러나 강자성공명선폭(ΔH)는 Nd 첨가로 증가하였고 이온반경이 큰 Nd 같은 원소는 아주 적은 양인 0.1wt% 이상 첨가 경우에도 2차상(secondary phase)으로 존재한다고 하였으나 구체적인 증거를 제시하지는 않았다. 1990년 I. Ilive 등은 Al^{3+} 치환보다 Sc^{3+} 치환시 포화자화의 감소율이 더 커서 효과적이며 In^{3+} 는 Al^{3+} 와 효과면에서 비슷하다고 하였다. 그런데 Sc^{3+} 치환시 In^{3+} 경우에 비해 ΔH 는 비슷하지만 유전손실은 같은 양에서 훨씬 유리하다고 보고 하였다.⁵⁾ 그러나 위와 같은 연구결과가 각기 기본조성이 상이하고 소결 조건이 서로 다른데 따른 동등 비교가 어려울 뿐만 아니라 미세 조직상의 차이에 대한 언급이 없다. 그리고 ΔH 및 공명자기장(H_{res}) 등에 대한 자세한 정보가 언급되어 있지 않고 특히 원인에 대한 언급이 전혀 없다. 본 연구에서는 $MgO : MnO : Fe_2O_3$ 를 1.0 : 0.1 : 0.95로 맞춘 조성(삼성분계상의 몰비는 48.8 : 4.9 : 46.3)에서 Fe_2O_3 양대신 Al_2O_3 를 일정 양만큼 첨가할 때 나타나는 강자성공명(FMR) 특성을 조사하였다. 그리고 스위칭 회로상의 대응 물성인 교류자기 이력특성에 대해서도 조사하였다.

실험에 사용한 시료는 자기이력 곡선을 구하기 위해 JIS C2561 규격에서 정한 토로이드 형태의 시료를 준비하였으며 자기이력 특성 측정 후 밀도를 재고 파괴하여 미세구조 및 마이크로웨이브 특성 측정용의 각종 시편을 가공하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

시료는 기본 조성인 1.0 MgO : 0.1 MnO : 0.

95 Fe_2O_3 에다 Al_2O_3 를 Fe_2O_3 대신 0.05 간격으로 0.2까지 칭량하여 Al_2O_3 를 제외한 나머지 재료를 습식 분쇄 후 900°C에서 1시간 하소하고 다시 재 분쇄하는 단계에 첨가하였다. 편의상 앞으로 Al_2O_3 의 양을 x로 부르기로 하며, 이때 x는 $(MgO)_{1.0}(MnO)_{0.1}(Al, Fe)_{1.9-x}O_{2.85}$ 화학식 중의 Al의 양을 의미한다. 처음 분쇄는 10시간 하였고 재분쇄는 6시간 하였으며 재분쇄가 끝나기 1시간 전 결합제를 첨가한 뒤 분무건조방법을 이용하여 건조시켰다. MnO는 MnO_2 를 사용하였는데 고온에서 MnO로 스피넬 형성에 참여하는 과정을 확인하기 위해 고온 XRD 실험을 실시한 뒤 사용하였다.

분무 건조된 분말은 분말 특성을 입도분석기로 확인하고 바로 수분 측정 후 밀봉하여 항온 항습조에 보관하였다가 토로이드 형태로 건식성형 후 40,00psi로 냉간등압성형(Cold Isostatic Pressing : CIP)하였다. 이러한 과정대로 각각의 시편을 준비하여 이들을 각각 1300°C, 공기 분위기에서 2시간, 4시간, 8시간 소결하였다.

2.2 측 정

소결이 끝난 시료는 건조 상태에서 무게를 측정하고 끓인 후 물속에서의 무게를 잰 다음 통상적인 수중 침적법(water immersion method)의 계산식에 의해 밀도를 구하였다. 소결시편의 이론 밀도를 구하기 위하여 시편을 분말로 만든 뒤 X선 회절기를 이용하여 격자상수 값을 구하고 각 해당 화학식에 맞추어 이론밀도 값을 계산하였다.

포화자화는 정밀도가 0.1%인 시료 진동형 자력계(Vibrating Sample Magnetometer : VSM)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에 사용한 VSM은 EG & G PARC VSM 155였다.

AC B-H Tracer(IWATSU 8232)에 토로이드 시편을 연결하고 상온, 2kHz의 조건에서 H_c (coercive field)값의 5배에 해당하는 인가자장을 가한 뒤 최대 자속밀도와 잔류 자속밀도를 구하였다. 이때 H_c 값은 자장을 충분히 인가하여 H_c 값이 거의 변하지 않는 것을 확인한 후 그때의 H_c 값을 취하여 사용한다. 여기서 최대자속밀도와 잔류자속밀도는 스위칭 동작에서 필요한 각형비를 구하기 위해 측정하였다. 각형비는 최대자속밀도를 잔류자속밀도로 나눈 값으로 정의된다.

ΔH 는 ESR spectrometer(Bruker ESP 300)를 사용하였으며, 측정용 구형시료는 Bond방 법으로 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 포화자화 및 소결밀도

기본 조성의 Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 3개의 측정치의 평균값으로 취한 비포화자화 I_s (emu/g)는 거의 선형적으로 변화함을 알 수 있고 그 경향은 소결시간에 따라 같은 경향을 보임을 알 수 있다(그림 1).

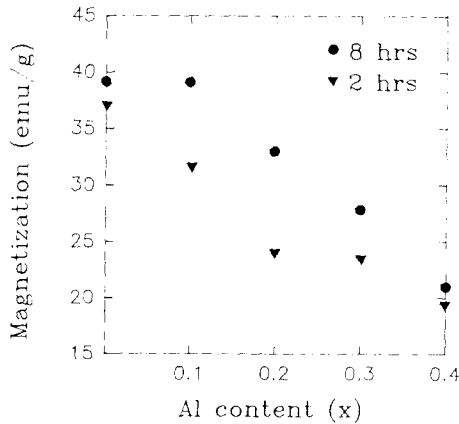


Fig. 1. Variation of specific saturation magnetization with Al_2O_3 contents

이와같이 I_s 가 감소하는 경향이 나타나는 결과는 N.Sparvieri등³⁾의 연구결과와 비교할 때 소결시간에 따른 차이가 없었다는 점을 제외하고는 같은 경향이며, L. G. Van Uitert²⁾의 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 다음의 표 1은 여러 연구자들의 연구결과 중에서 포화자화와 H_c 에 관련된 자료만을 종합한 것이다. L. G. Van Uitert의 연구결과(Group 1)를 보면 Mn의 함량은 거의 일정한 조성에서 Al의 양이 변함에 따라 포화자화값과 H_c 값이 거의 같은 경향으로 감소한다. H_c 는 최소 0.1592A/m(0.002Oe)라고 하는 아주 작은 값을 보여주고 있다. Group 2는 H. Shul등⁶⁾이 사용한 조성의 결과인데 본 실험에 사용한 조성에 비해 Fe_2O_3 양이 아주 적고 Al_2O_3 양에 많은 차이가 있다. 그렇지만, Group 1의 6번 시료와 거의 비슷한 조성에서, 결과 또한 비슷하게 나와서 같은 경향임을 알 수 있다.

L. G. Van Uitert등¹⁾의 1954년도 연구결과인 Group 3을 보면 H_c 및 밀도에 대한 언급이 없이 포화자화 값만 보고되어 있는데 사용한 조성 역시 다른 연구자들과 다름을 알 수 있다. 이것은 단지 Al_2O_3 이 관계되어 포화자화가 낮은 시료를 가지고 측정한 결과에 대해서만 언급하려고 하였기 때문에 엄밀히 말해서 포화자화를 인위적으로 거의 같은 조건에서 낮추려 한 것은 아니었다는 것을 알 수 있다. 따라서 측정 결과의 상호 동등비교는 어렵다.

Table 1. Various experimental results in $(Mg_xAl_yFe_2Mn_uO_{4+z})^{1-3)}$ and all units are CGS

	No	x	y	z	u	$4\pi M_s$ (G)	H_c (Oe)	I_s (emu/g)	sintering
Group 1	1	1.143	0.229	1.771	0.114	1660	1.30	30.3	1400°C O ₂
	2	1.143	0.400	1.600	0.114	1280	0.90	23.7	"
	3	1.180	0.572	1.428	0.118	734	0.40	13.9	"
	4	1.098	0.583	1.417	0.121	700	0.21	13.3	"
	5	0.075	0.624	1.376	0.118	542	0.60	10.4	"
	6	1.042	0.676	1.324	0.120	270	0.002	5.2	"
Group 2		1.00	0.65	1.27	0.11	300	0.002	5.8	1400°C 48hrs, O ₂
Group 3	A	1.00		1.5	0.15	1800			1350°C 10hrs
	B	1.0	0.15	1.6	0.10	1100			"
	C	1.0	0.30	1.70		800			"

본 연구결과에 의하면 1300°C, 8hr 소결시편의 경우 Al첨가량에 따라 Is가 최대 39 (emu/g)에서 최소 21(emu/g)까지 변화하였고 이것은 비슷한 조성인 표 1에서의 Group 1의 No.1, 2의 결과와 거의 유사하였다.

그림 1에서는 4hr 소성 시편의 결과가 생략되어 있는데 실제 측정치는 2hr과 8hr 소결시편의 결과의 중간값으로 나왔기 때문에 수록하지 않았다. 그림 2는 2시간 및 8시간 소결시편의 밀도를 보여주고 있는데 맨위의 실선은 그림 3의 격자상수값으로부터 구한 X선

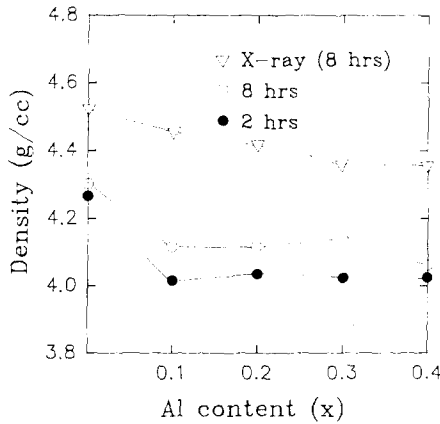


Fig. 2. Comparison of the measured densities with the theoretical density in the various contents of Al₂O₃(solid line represents 8hrs sintered specimen's theoretical X-ray densities)

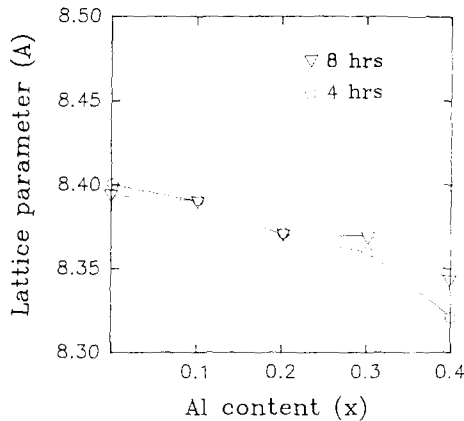


Fig. 3. The lattice parameters determined by the XRD

회절법에 의한 8시간 경우에 대한 이론밀도이다. 측정밀도 값과는 차이가 있음을 알 수 있으며 또한, 다른 첨가량에서도 거의 같은 경향을 보이고 있다.

3.2. 교류자기 이력특성

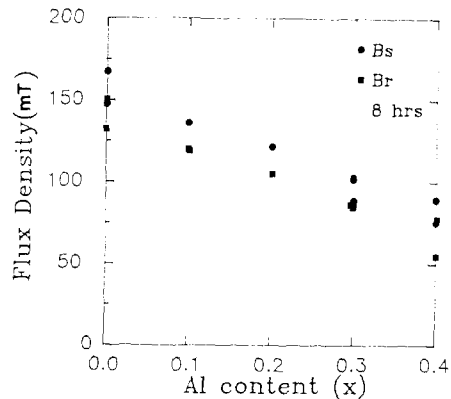
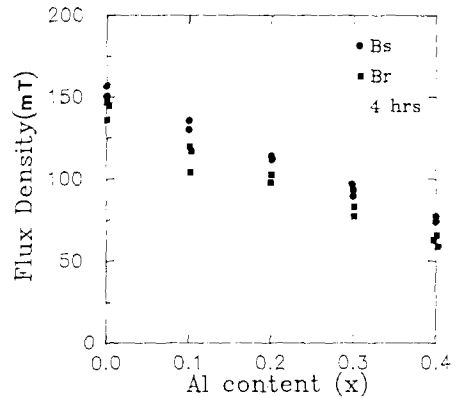
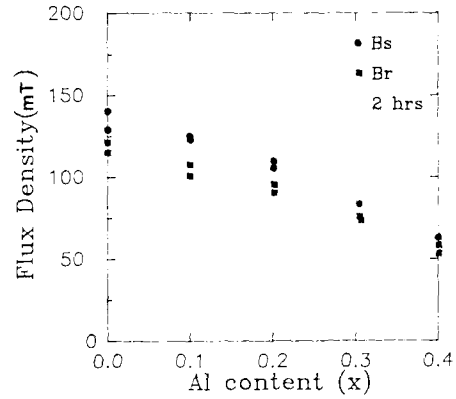


Fig. 4. Variation of flux densities with Al₂O₃ at various sintering times(in CGS unit)

2kHz의 주파수에서 H_c (coercive field)의 5배에 해당하는 자장을 인가한 상태에서 오실로 스코프상의 B_m (Maximum flux density)값과 B_r (Remanent flux density)값을 읽은 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 B_m , B_r 변화도 포화자화 값처럼 Al_2O_3 첨가량에 따라 거의 직선적으로 변하고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 H_c 값을 보여주고 있는데 2시간과 4시간 소성 시편은 H_c 값이 변화가 거의 같아서 2시간과 8시간 경우만 표시하였다. 전반적으로 H_c 가 Al_2O_3 양의 증가에 따라 감소하였다. 그림 6에서 알 수 있듯이 첨가량에 관계없이 전시편에서 조대한 미세조직이 관찰되었다. 그리고 이러한 현상은 소성온도, 시간에 관계없이 거의 전시편에 걸쳐 일어났으며 따

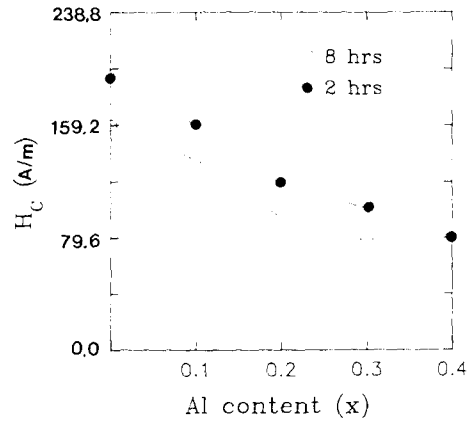


Fig. 5. Coercive field variation with Al_2O_3 contents (79.6 A/m=1 Oe)

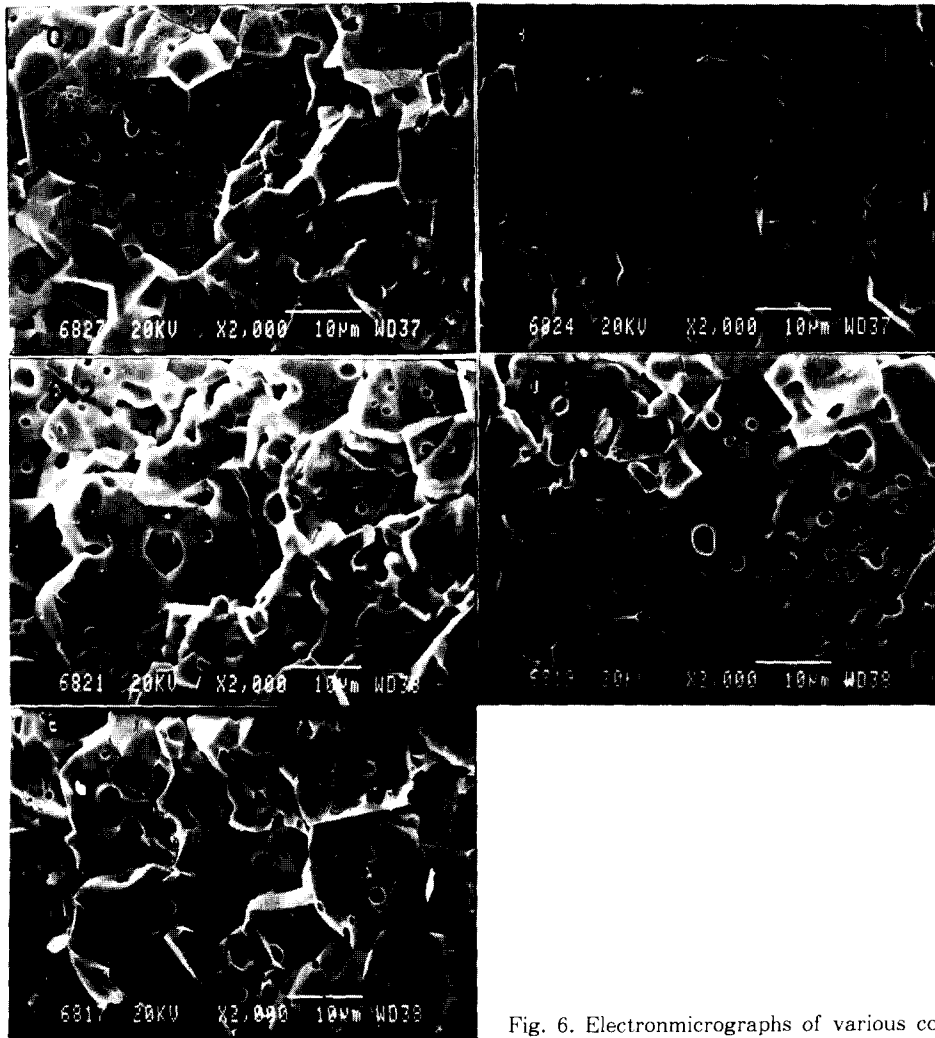


Fig. 6. Electronmicrographs of various content of Al_2O_3 (Soaking time is 8 hrs)

라서 결정립 크기의 측정 자체가 별 의미가 없고 그림 2에서처럼 이론밀도에 비해 낮은 밀도의 원인이 되었을 것으로 사료된다. 다만 결정의 크기가 커지면 일반적으로 H_c 가 감소한다는 H. Igarashi 등의 연구결과로부터 결정입자 크기의 변화가 있었을 것으로 추정된다.⁷⁾

한편 N. Sparvieri 등이 MgO, MnO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 출발 원료로부터 1320°C, 1360°C의 소성온도에서 5시간 10시간씩 대기 분위기에서 소결한 뒤 노냉시킨 시편들중 1320°C 5시간 시편의 미세구조와 비교해 볼 때 결정 입자 크기가 본 시편의 경우 약 반정도되며, 결정입내 파단(transgranular fracture)의 흔적이 많다. 이들은 이때의 밀도에 대해 언급이 없고 다만 H_c 값이 약 107.46A/m(1.35 Oe) 정도된다고 하였는데 이 값은 $x=0.4$ 조성의 본 실험 결과인 87.56A/m(1.1 Oe)와 비교하여 볼 때 약간 큰 것으로 H_c 의 결정입자 크기의 존성과 일치되는 것이다. 또한 이들은 마이크로웨이브용 웨라이트로써 Al첨가량이 0.3~0.40 범위의 것이 쓰여야 좋다고 하였는데 이것은 아마 우수한 각형비와 동시에 적은 H_c 값이 요구되는데 따른 결론으로 보이며 본 실험에서도 각형비는 어느 첨가 조성에서나 우수하나 H_c 측면에서 0.2이상이 좋은 것으로 나타났다(그림 7).

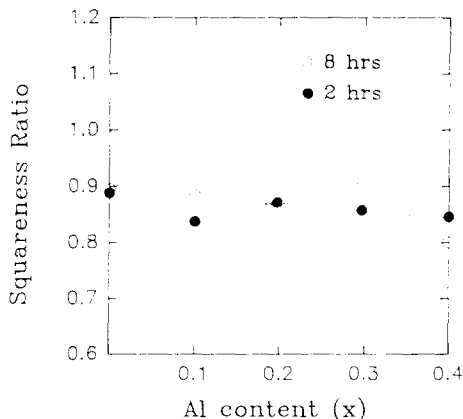


Fig. 7. The results of squareness ratio

3.3. ΔH

소결시간의 증가에 따른 ΔH 의 변화를 관찰하였으나 소결시간에 따른 경향성은 발견할 수 없었으며 다만 일정한 소결시간에서 Al₂O₃량이 늘어날수록, 다시 말해서 포화자화가 감

소할수록 ΔH 값이 감소하는 경향으로 나타났다(그림 8).

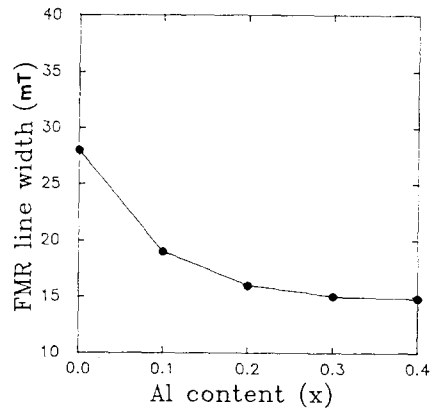


Fig. 8. Ferromagnetic resonance line width values measured at 9.4 GHz versus Al₂O₃ contents (Soaking time is 8hrs)

이와 같은 결과는 단결정의 결과와 흡사한데, Mg_{0.8}Mn_{1.1}Fe_{1.7}O₄ 단결정 자체의 ΔH 값이 438.7A/m(5.5 Oe)으로 워낙 값이나 Mg가 증가하는 다시말해서, 포화자화가 감소할수록 ΔH 가 감소하는 것으로 보고되어 있다.⁸⁾

강자성 공명선폭(ΔH)은 일반적으로 단결정 웨라이트보다 다결정웨라이트에서 크게 관측되는데, 다음과 같은 여러가지 향으로 구성된다.

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_{mh} + \Delta H_p + \Delta H_s + \Delta H_{mt} \quad (1)$$

이다. 여기서 ΔH_a 는 자기이방성에 의한 선폭이며, ΔH_{mh} 는 비균질 내부자기장에 의한 선폭이다. 또 ΔH_p 과 ΔH_s 는 각각 시료내의 기공이나 결함에 의한 선폭과 표면의 흠(pit)등에 의한 선폭이다. 또 ΔH_{mt} 는 스핀 간의 상호작용 효과에 의한 고유선폭이다.^{9~11)} 다결정시료는 자기이방성을 갖는 수많은 미세 단결정 입자(grain)들이 제멋대로 분포하는 것이므로, 외부자기장에 대하여 개개의 입자들은 서로 다른 공명선의 이동현상을 나타낸다. 그 결과 공명선이 넓어지는 효과가 나타나는데, 이러한 자기이방성에 의해 넓어진 선폭 ΔH_a 는

$$\Delta H_a = 2.07 \frac{H_a^2}{4\pi M_s} \quad (2)$$

으로 표현된다. 여기서 이방성자기장 $H_a = 2 |K_1| / M_s$ 이고, K_1 는 1차 이방성상수이다.

또 시료내에서 자장의 비균질성에 의한 선폭 ΔH_{inh} 는

$$\Delta H_{inh} = \frac{\langle H_{in}^2 \rangle}{4M_s} \left(1 + \frac{1}{6\alpha - 2/3} \right)^2 \left(\frac{3\alpha - 1}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (3)$$

으로 표현되는데, 여기서 $\langle H_{in}^2 \rangle$ 는 시료내의 평균자기장과 구성 이온(ion)이 받는 자기장의 편차를 제공하여 평균한 값이며, $\alpha = H_0/4\pi M_s$ 이다.

또한 일반적으로 시료내의 기공(pore)도 선폭을 증가시킬 수 있다. 시료의 기공에 의해 넓어진 선폭과 기공율 간의 관계식은

$$\Delta H_p = 1.5(4\pi M_s)P \quad (4)$$

이다. 이는 기공율(porosity)에 비례하여 선폭이 증가함을 의미한다.

이러한 원인들 이외에도 시료표면의 거칠기 때문에 나타나는 선폭의 증가현상이 있는데, 이 현상은 선폭이 아주 작은 가네트형 자성물질일 경우에 영향이 꽤 크지만, 다결정에서는 그 효과가 매우 적어서 무시할 수 있다.

요약하면, 다결정의 경우 선폭이 증가하는 현상의 주 원인은 ΔH_a 와 ΔH_{inh} 및 ΔH_p 등이다.

앞의 식 (1)에 의하면 다결정의 ΔH 는 ΔH_a , ΔH_{inh} 항에 관계되는데 M_s 값이 클수록 이 영향이 적어져서 ΔH 가 적어진다고 설명되었다. 그러나 이번 경우는 다른데, 앞의 H_r 결과에서 유추되었듯이 조직 사진상으로는 구분이 되지 않으나 Al_2O_3 첨가량이 늘어나면서 소결 거동의 변화가 있었고 결과적으로는 치밀화에도움이 되면서 입성장이 일어난 결과일 것으로 생각할 수 있다. 따라서 ΔH_p 항에서 약간의 감소가 Al_2O_3 첨가량이 많은 쪽에 있고 그 결과 비자성상이 늘어나서 결정자기 이방성을 갖는 결정입자가 상대적으로 줄어드는 효과 때문에 ΔH_a 항에 큰 영향을 주지 못했으리라는 해석이다. 그러나 직접 확인된 결과는 아니므로 추후 정확한 연구가 필요하리라 본다.

Schloemann은 결정자기이방성 효과(H_A)와 시료의 내부에 존재하는 기공 때문에 자유로운 자기 쌍극자들(free magnetic poles)이 생겨 이효과(H_p)에 의한 공명선의 이동이 나타난다고 보고하였다.¹¹⁾ 즉,

$$H_r = H_A + H_p = -\frac{K_1}{2M_s} + \frac{4\pi M_s}{3}P, \quad (5)$$

이다. 여기서 K_1 은 제1차 이방성 상수이고, P

는 시료의 기공도이다.

그림 9는 H_{res} 값의 변화를 보여주고 있는데, H_{res} 값이 M_s 가 감소함에 따라 증가하기는 하나 거의 같다는 점이다. 이것은 H_r 에 따라 영향을 받아서 M_s 가 클수록 H_{res} 이 줄어드는 효과가 있었으나 본 실험의 경우 현저하지 않았다. 이것 또한 M_s 가 낮은 경우는 H_r 가 그리 영향을 주지 못한다는 것을 보여준다.

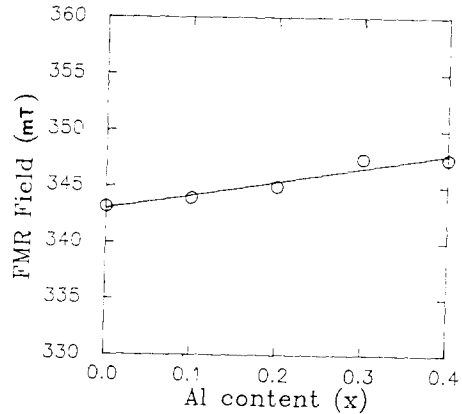


Fig. 9. The resonance field (H_{res}) with respect to the Al_2O_3 contents

4. 결 론

$MgO : MnO : Fe_2O_3$ 를 1.0 : 0.1 : 0.95몰비로 제조한 Mg-Mn 페라이트에서 Fe대신 Al으로 0.1에서 0.4까지 치환하였을 때 다음과 같은 전기적 및 자기적 물성 변화를 얻었다.

- (1) 포화자화는 Al의 첨가량이 늘어날수록 제조조건에 관계없이 선형적으로 감소하였다.
- (2) 첨가량에 관계없이 소결밀도는 이론밀도에 비해 낮게 나타났으며 이는 조직사진에서 보듯이 치밀화가 일어나지 못한 결과로 보여진다.
- (3) H_r 의 변화는 첨가량이 늘수록 줄어들었으며 각형비는 0.8이상으로 첨가량에 관계없이 우수하였다.
- (4) ΔH 는 첨가량이 늘어날수록 감소하였다. 이는 포화자화값이 그다지 크지 않을 경우 ΔH_a 와 ΔH_{inh} 항에 큰 기여를 하지 못하고 H_r 값의 증가에서 보듯이 결정립 성장의 결과로 ΔH_p 항의 감소에 의한 것으로 보인다.
- (5) H_{res} 은 첨가량에 따라 증가하기는 하나 현저하지 않으며 이것은 포화자화가 작은 시

료의 경우 내부자기장에 미치는 영향이 그다지 크지 않음을 의미한다.

5. 참고 문헌

1. L. G. Van Uitert, J. P. Schafer and C. L. Hogan, *J. Appl. Phys.*, 25 (7), 925~926 (1954).
2. L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.*, 26 (11), 1289~1290 (1965).
3. N. Sparvieri and P. Cattarin, *Materials Chem. and Phys.*, 25, 167~175 (1990).
4. K. A. Krezhov and I. I. Nedkov, *Proc. ICF-5, Part A*, 109-113 (1984).
5. I. Iliev, I. Nedikow and V. Hristova, *J. Mag. Materials*, 83, 1180~1182 (1955).
6. H. Shul, L. G. Van Uitert and J. L. Davis, *J. Appl. Phys.*, 26 (9), 1180~1182, (1955).
7. H. Igarashi and K. Okazaki, *J. Am. Cer. Soc.* 60, 51 (1977)
8. Mukhin, V. P., and E. K. Yur'va, *Soviet Phys. Solid State (English Trans.)* 8, 1599 (1967).
9. C. Kittel, *Phys. Rev.* 73, 155 (1943)
10. C. M. Srivastava, *Brit. J. Phys.* 17, 1173 (1966).
11. C. M. Srivastava, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 20, 902 (1982).
12. E. Schlomann and J. R. Zeender, *J. Appl. Phys.* 29, 341 (1958).