

Co₃O₄와 La₂O₃ 첨가가 Sr 페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향

장세동 · 김종희* · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과

*고기능성자성재료연구센터

Effects of Co₃O₄ and La₂O₃ on the Magnetic Properties of Sr-Ferrite

S.D. Jang, J.H. Kim* and C.O. Kim

Division of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

*Research Center for Advanced Magnetic Materials, Taejeon 305-764

(2001년 5월 29일 받음, 2001년 7월 27일 최종수정본 받음)

초 록 Sr 페라이트 자석의 자기적 특성을 향상시키기 위하여 화학량론적 조건인 SrFe₁₂O₁₉ [SrM]에서 SrFe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ [Co_{0.3}-SrM] 및 Sr_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ [(La-Co)_{0.3}-SrM] 조성으로 혼합후 공기중 하소를 실시하여 하소분의 특성을 조사하였고, 소결조제와 함께 미분쇄한 후 공기 중에서 소결하여 페라이트 자석을 제조한후 자기특성 변화를 조사하였다. 화학량론적인 조성에서 (La-Co)_{0.3}-SrM 조성으로 원소치환을 실시한 하소분말을 사용하여 제조한 페라이트 자석의 소결특성은 포화자화(M_s) 71.08 emu/g, 보자력(iH_c) 4.38 kOe 및 잔류자속밀도(B_r) 4.18 kG, 보자력(iH_c) 4.35 kOe, 최대에너지적(BH_{max}) 4.3 MGOe으로 화학량론적인 조건에 비해 BH_{max}가 10% 이상 더 큰 자기특성값을 나타내었다.

Abstract We carried out these experiments to examine the effects of element substitution of Co and La-Co for Sr-ferrite. The calcined properties of Co and La-Co element substitution were examined, and also the sintered magnetic properties were measured with the stoichiometric condition. The magnetic properties of (La-Co)_{0.3}-SrM composition are as follows; M_s: 71.08 emu/g, iH_c: 4.38 kOe and B_r: 4.18 kG, iH_c: 4.35 kOe, BH_{max}: 4.3 MGOe. The BH_{max} value was increased up to 10 % compared with conventional values. Our results imply that the magnetic properties of Sr-ferrite can be improved by the substitution of those elements.

Key words: Sr-ferrite magnet, element substitution, magnetic properties.

1. 서 론

Sr-ferrite는 Sr²⁺ 이온과 O²⁻이온의 공간적 배열이 안정한 조밀충진구조를 가지는 육방정(hexagonal) 구조로써 SrFe₁₂O₁₉ 화학식을 가지는 M형 페라이트 자석이다.^{1,2)} 이러한 페라이트 자석의 잔류자속밀도(B_r)와 고유보자력(iH_c)을 향상시키기 위해 조성변화, 하소시 결정 성장의 제어 및 미분쇄시 소결조제 투입으로 인한 소결중의 소결축진 및 결정립 성장 제어를 통한 자기특성 향상을 목적으로 많은 연구가 진행되었다.

Sr 페라이트 자석은 SrO와 α-Fe₂O₃의 비가 화학량론적으로는 6이지만 5.9 부근이 하소시 비교적 입경이 동일한 육각판상의 입자형태를 나타내고 안정된 영역으로 알려져 있으며, 소결조제로써 SiO₂는 결정 성장의 억제 등을 통하여 보자력을 향상시킬 수 있으며, CaCO₃와 추가적인 SrCO₃의 첨가는 잔류자속 밀도의 향상을 위하여 사용되고 있다.

하소전 또는 미분쇄 중에 Al₂O₃, Cr₂O₃의 첨가는 고유보자력(iH_c)을 향상시킬 수 있는 것으로 널리 알려져 있다.^{2,3)} 그러나 잔류자속 밀도와 보자력은 상호 유기적인 관계로 Sr 페라이트 자석의 소결에서 결정립이 성장하여 소결

밀도가 향상함으로써 잔류자속밀도가 증가 하면, 이에 따라서 보자력은 감소하는 결과를 나타내며, 또한 결정립의 성장을 작게하여 보자력을 향상시키면 잔류자속밀도의 감소가 야기된다. 따라서 소결조제의 변화로 인한 자기적 특성 향상은 하소 원료에서 포화자화의 근본적인 변화가 없으면 소결후 한계 특성을 나타내고 있다.

과거에도 페라이트 자석의 화학량론적인 조성에서 원소치환에 의한 연구가 보고된 바 있었으나 실제 포화자화의 개선은 이루어 지지 않았으며^{4,5)}, 최근 Sr 페라이트의 자기적 특성을 향상시키기 위하여 화학량론적인 조성 SrFe₁₂O₁₉에서 Fe³⁺ 및 Sr²⁺ 이온에 Co²⁺ 및 La³⁺ 등의 치환으로 자기특성을 향상하는 실험들이 행하여지고 있다.^{6~10)}

본 연구에서는 Sr페라이트 자석의 자기적 특성 향상을 위하여 하소전 미량의 Co₃O₄ 및 La₂O₃ 원소들의 첨가에 의한 하소후 결정립 성장에 미치는 영향과 이에 따른 소결체의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 화학량론적인 이론식에서 하소분말의 포화자화값을 높이기 위하여 Fe 이온에 Co를 치환하였고, 2가 금속이온의 치환에 따른 전하보상차원에서 La를 동시

Table 1. Experiment table for Sr-system ferrite magnet

Chemical formula	Symbol
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	SrM
$\text{SrFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$	$\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$	$(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$

첨가한 경우의 자기적 특성을 비교하기 위하여 Table 1과 같은 조성식으로 실험을 진행하였다.

원소치환으로 사용된 원료는 Co_3O_4 및 La_2O_3 의 안정한 산화물을 사용하였으며, Table 1과 같은 조성식으로 원료를 평량하여 물을 분산매로 하여 습식혼합을 실시하였고, 이를 80℃에서 건조 후 시험로에서 300℃/hr의 승온속도로 1230℃에서 1hr 동안 하소를 행하였고, Sr 페라이트 하소분에 대한 하소후 결정립의 상태를 관찰하기 위해서 주사전자 현미경 (SEM) 분석을 실시 하였다.

하소된 분말은 조분쇄한후 소결조제로서 SiO_2 , CaCO_3 및 SrCO_3 를 첨가하여 ball mill에서 평균입도 0.80 μm 정도로 습식 미분쇄를 행하였다. 미분쇄가 끝난 원료를 약 2시간 침전시킨후 배향도를 높이기 위해서 8 kOe의 외부자장을 인가하면서 자장중 성형을 실시 하였다. 성형된 시편은 시험로에서 250℃/hr의 승온속도로 1200 및 1220℃에서 1hr 동안 소결한후 로내에서 상온까지 자연냉각처리하였다.

Sr 페라이트의 미량원소 첨가에 소결 결정립 상태를 관찰하기 위해서 소결된 시편에 대하여 주사전자현미경 (SEM) 분석을 실시하였다.

하소분과 페라이트 자석의 소결체를 각각 3mm³ 입방형으로 시료 준비하여 진동시료형 자력계 (VSM)를 사용하여 자기적 특성을 조사하였으며, 페라이트 자석의 소결체는 자장중 성형에 따른 이방성 방향으로 자기특성을 조사 하였다. 또한 BH curve tracer에서는 35 mm ϕ search coil을 사용하여 자기특성값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sr계 페라이트 하소분말의 특성

(1) 하소분말의 결정립 상태

Fig. 1은 하소전 단독 Co_3O_4 첨가한 경우와 Co_3O_4 와 La_2O_3 를 동시 첨가하여 치환한 경우의 하소후 결정 상태를 주

사전자현미경 (SEM) 으로 분석한 결과이다.

동일한 혼합 및 하소조건에서 단독으로 Co_3O_4 를 첨가한 $\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 에서는 화학량론적인 조성 SrM 보다 하소후 결정립이 크게 성장 하면서 침상형을 나타내고 있다. 그러나 Co_3O_4 및 La_2O_3 를 동시에 첨가한 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 의 경우에는 하소후 결정립 상태가 화학량론적인 조성 과 동일하게 매우 안정적 이고 균일한 성장을 하였으나, 일부 미세한 침상형을 관찰할 수 있었다.

단독으로 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우 동일 하소온도에서 과잉결정성장 (abnormal crystal growth)을 유도하고 있다. 즉 미량의 Co_3O_4 첨가가 하소 반응시 Sr 페라이트 에 고용되어 치밀화를 촉진하여 결정의 성장을 유도하면서 침상형의 결정을 나타낸 것으로 사료된다.

이러한 하소중의 비정상적인 결정립 성장은 소결후 자기적특성에 영향을 미칠 것이며, 특히 소결체의 보자력을 감소시킬 것이다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우 하소를 화학량론적인 조건에서 보다 더 낮은 온도에서 실시하거나, 고용범위를 조절하고 전하의 보상차원에서 란탄 계열 등을 동시 첨가한 후 하소를 실시하여 하소 분말의 포화자화의 증가를 유도하면서 결정립을 미세화시킨다면, Sr 페라이트 자석의 잔류자화값과 더불어 보자력도 향상할 수 있다.

Fig. 2는 화학량론적인 조성과 미량의 Co 를 치환한 Sr 페라이트의 하소분에 대하여 결정성의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시한 결과이다.

화학량론적인 Sr 페라이트 조성식에서 하소전 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우에도 전체적으로 육방정 (hexagonal) 구조상을 나타 내고 있으나, Co_3O_4 를 첨가한 경우 (b)에는 화학량론적인 조성 (a)과 달리 주 peak $2\theta \approx 32^\circ$ 부근에서 더 강한 intensity peak를 관찰할 수가 있는데, 이는 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우에 Sr 페라이트 결정립이 침상형으로 커진것에 의한 결과라고 사료된다.

(2) 하소분말의 자기특성

Fig. 3은 화학량론적인 조건과 미량의 Co 및 La-Co가 치환된 Sr 페라이트 하소분에 대하여 진동시료형자력계 (VSM)에서 측정된 자기적 특성값을 Table 2에 나타내었다.

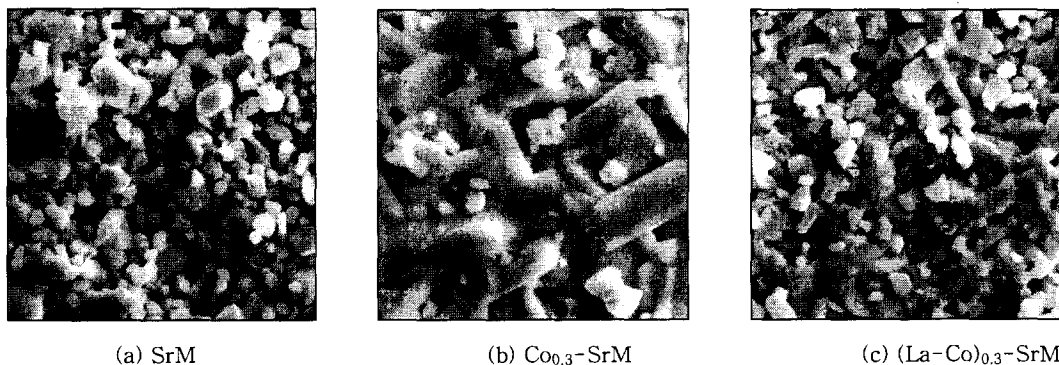


Fig. 1. SEM photos of calcined materials for the element substitution of Sr ferrite. (calcined at 1230℃, 1hr) [Magnification $\times 6,000$. 1.0 μm]

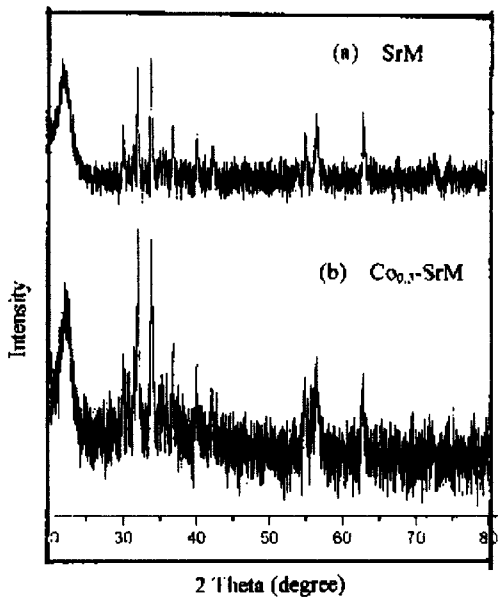


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Sr-ferrite prepared with Co substitution of calcined powder. (a) SrM (b) Co_{0.3}-SrM

화학량론적인 조건으로 혼합하여 하소한 경우의 포화자화값 (M_s)는 61.06 emu/g이고 보자력 (H_c)은 4.45 kOe를 나타내었다. 이 조건에서 Co를 단독 치환한 경우에는 포화자화값 (M_s)이 66.09 emu/g로 상승하였으나, 보자력은 크게 감소한 397 Oe의 값으로 나타났다. 이는 Co 이온이 하향의 spin을 가진 Fe³⁺를 치환하면서 포화자화값이 향상되었으나, 주사전자 현미경 (SEM) 및 X선 회절분석 (XRD) 분석 결과에서 나타난 바와 같이 과잉의 결정성장에 의하여 보자력값은 크게 떨어진 것으로 사료된다.

그러나 La-Co치환 Sr 페라이트의 하소 자기특성은 포화자화값 (M_s) 63.75 emu/g로 향상된 값을 나타내면서도, 보자력이 크게 감소하지 않은 4.22 kOe를 나타내었다. 이는 Co 치환으로 인하여 하소분말의 포화자화값을 향상

시킬 수 있으며, 또한 탄탄계열중 고용범위가 넓은 것으로 알려진 La₂O₃를 동시에 첨가한 La-Co치환 Sr 페라이트 자석의 자기적 특성 향상은 우수한 특성의 하소분말로부터 유도할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

3.2 Sr계 페라이트 자석의 소결 특성

(1) 미세구조

화학량론적인 조건과 Co 및 La-Co를 치환하여 하소한 분말을 사용하여 소결조제로써 소량의 SiO₂, CaCO₃, 및 SrCO₃를 첨가한 후 물을 분산매로 하여 ball mill에서 평균 입도 0.80 μ m로 미분쇄후 자장중 성형을 실시하여 소결을 행하였다. Fig. 4는 소결온도 1220 $^{\circ}$ C에서 1hr동안 소결을 행한 Sr계 페라이트 자석의 소결체 파단면을 SEM으로 분석한 미세구조의 사진이다. 이에 의하면 하소분말을 0.80 μ m 정도로 미분쇄한 후 동일조건에서 소결을 실시한 경우에도 초기 하소분의 결정 상태처럼 단독으로 Co₃O₄를 첨가한 경우에는 화학량론적인 조성의 경우보다 소결후 큰 결정립이 그대로 존재하고 있는데 이는 하소후 크게 성장한 결정이 미분쇄를 실시하여도 분쇄가 되지 않았거나 또는 소결에서 재결정화가 빠르게 일어나서 큰 결정립 상태를 그대로 유지한 것으로 보여진다.

이러한 비정상적인 결정립 성장들은 Sr 페라이트 자석의 소결 자기 특성을 향상시킬 수 없다. 그러나 Co₃O₄ 및 La₂O₃를 동시 치환한 경우에는 하소분에서와 같이 균일하고 안정된 결정립 상태를 나타내고 있다.

(2) Sr페라이트 자석의 자기특성 변화

Table 3은 SrFe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ [Co_{0.3}-SrM] 및 Sr_{0.3}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ [(La-Co)_{0.3}-SrM] 조성에 의해 제조된 Sr계 페라이트 자석을 진동 시료형자력계 (VSM)에서 측정된 자기 특성 값을 나타낸 것이다.

Co_{0.3}-Sr조성의 소결체 포화자화값 (M_s)은 71.1 emu/g이고, 보자력은 1.27 kOe값을 나타 내었고, (La-Co)_{0.3}-SrM 경우는 포화자화값 (M_s)이 71.08 emu/g 보자력은 4.38 kOe의 값으로 증가하였다.

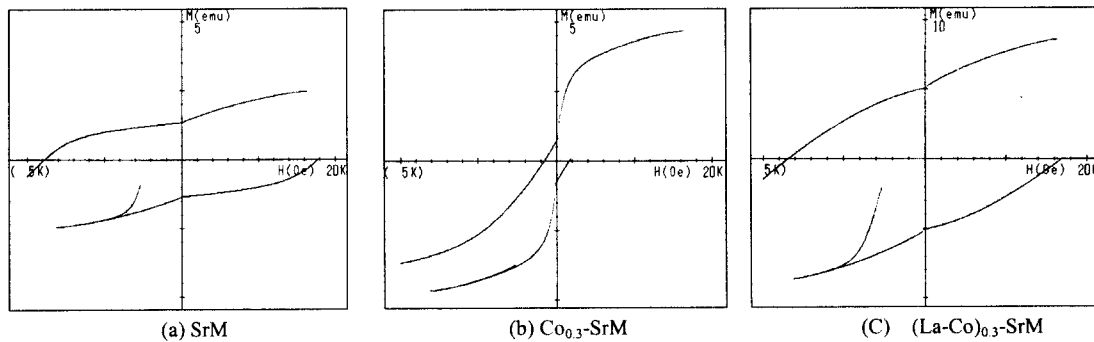


Fig. 3. Magnetic properties of calcined compounds for Sr-system ferrite measured by VSM.

Table 2. Magnetic properties of calcined compounds for Sr-system ferrite measured by VSM

Composition	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
SrFe ₁₂ O ₁₉ [SrM]	61.06	33.69	4.45
SrFe _{11.7} Co _{0.3} O ₁₉ [Co _{0.3} -SrM]	66.09	10.41	0.40
Sr _{0.7} La _{0.3} Fe _{11.7} Co _{0.3} O ₁₉ [(La-Co) _{0.3} -SrM]	63.75	37.38	4.22

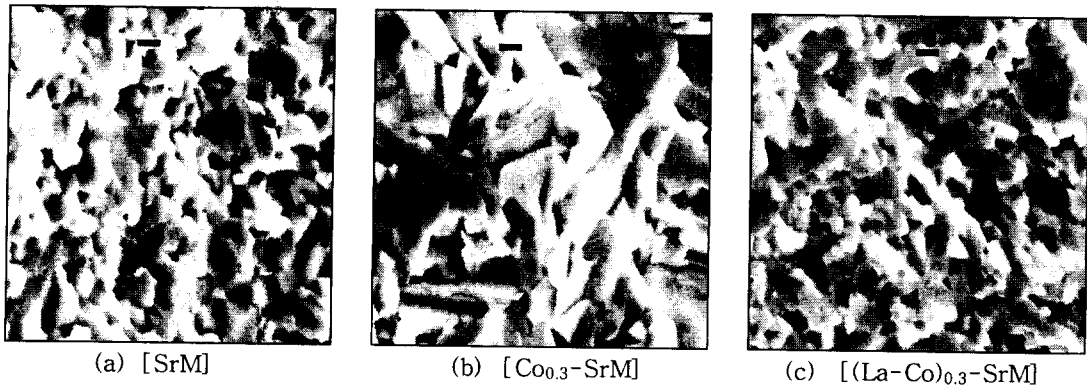


Fig. 4. SEM photos of sintered at 1220°C for 1hr after calcined at 1230°C.
(Magnification $\times 6,000$) [Magnification $\times 6,000$, 1.0 μm]

Table 3. Magnetic properties of sintered magnets for $(\text{Co})_{0.3}\text{SrM}$ and $(\text{Co-La})_{0.3}\text{-SrM}$ measured by VSM.

	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
$\text{SrFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ [$\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$]	71.10	37.28	1.27
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ [(La-Co) $_{0.3}\text{-SrM}$]	71.08	63.99	4.38

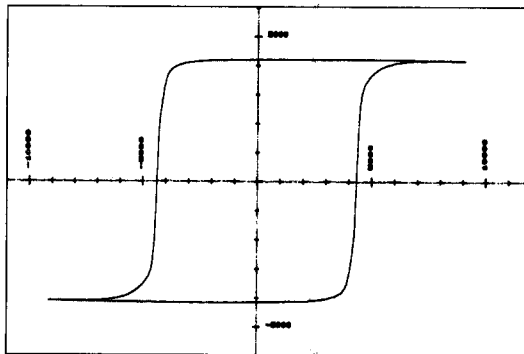


Fig. 5. Magnetic properties of sintered magnets for $(\text{Co-La})_{0.3}\text{-SrM}$ measured by BH curve tracer (unit; 1cm = 1.00 E+03 G)

하소분말에 대하여 소결조제를 사용하여 소결체의 결정 성장을 제어한 경우에 포화자속 밀도값이 증가하면서 보자력도 향상되고 있다. Co 단독첨가의 경우에도 SEM 사진에서 처럼 하소후 결정이 커진 경우에도 소결조제를 사용하여 소

결한 소결체에서 iH_c 값이 하소분 보다 증가함을 알 수가 있다. 이는 소결조제 로써 사용된 SiO_2 , CaCO_3 등이 grain boundary에서 결정성장을 제어하면서 비자성상의 형성으로 보자력값을 향상시키면서, SrCO_3 일부가 미반응된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 반응하여 포화자속 밀도의 증가를 야기한 것으로 보여진다.

그러나 $\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 경우는 하소분에서 분석된 바와 같이 Co이온이 하향의 spin을 가진 Fe^{3+} 를 치환하면서 포화자속이 향상되었으나, 소결체의 SEM 분석에서 처럼 과잉결정 성장에 의하여 보자력값이 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 보다는 크게 떨어진 것으로 보여진다.

Fig. 5은 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 조성에 의해 제조된 페라이트 자석을 BH curve tracer에서 측정된 자기특성곡선을 나타내었고, Table 4은 SrM, $\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 및 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 조성에 의해 제조된 Sr계 페라이트 자석을 BH curve tracer에서 외부자장을 최고 9kOe까지 인가하면서 35mm search coil을 사용하여 자기적 특성을 조사한 결과이다.

$\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 조성의 경우 하소분에서 자기특성이 향상되었던 것이 소결체특성에서 소결밀도는 향상되었으나 B_r 과 iH_c 가 모두 떨어지는 현상을 나타내고 있다. 즉 Co_2O_3 를 단독첨가한 경우의 초기 하소분말에서는 높은 포화자속값을 나타내지만, 하소분 및 소결체상태에서도 과잉결정 성장이 일어나서 자기특성이 저하한 것으로 보여진다. 그러나 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 조성에서는 잔류자속밀도와 보자력이 모두 향상된 특성을 보여주고 있는데, 이는 하소에서 치환된 Co

Table 4. Magnetic properties of sintered magnets for Sr-M, $(\text{Co})_{0.3}\text{SrM}$ and $(\text{Co-La})_{0.3}\text{-SrM}$ by BH curve tracer

Composition	Density (g/cm ³)	Magnetic Properties			Sintering condition
		B_r (kG)	iH_c (kOe)	BH_{max} (MGoe)	
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [SrM]	4.92	3.99	3.71	3.88	1200°C, 1hr
	4.96	4.08	3.67	4.00	1220°C, 1hr
$\text{SrFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ [$\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$]	4.97	3.80	1.30	1.25	1200°C, 1hr
	5.03	3.88	1.12	1.21	1220°C, 1hr
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ [(La-Co) $_{0.3}\text{-SrM}$]	5.01	4.18	4.36	4.31	1200°C, 1hr
	5.03	4.18	4.31	4.25	1220°C, 1hr

에 의하여 포화자화의 향상과 더불어 적정 소결 조제 조건 등에 의하여 균일 결정성장이 일어남으로써 높은 보자력값을 나타내게 된다.

결국 이것은 Sr에 대한 La 치환은 양전하의 감소에 대한 보상하기 위한 방법이며 La^{3+} 가 M-type 페라이트내에 최대용성한계 (the largest solubility limit)를 가진다는 것을 의미하며, La와 Co를 동시첨가한 경우 최대효과를 가져서 우수한 자기적특성을 갖는 페라이트 자석을 만들 수 있음을 나타내고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

측정외부자장을 최고 9kOe까지 인가 하면서 측정한 결과 La-Co 첨가 경우 B, 4.18 kG, iH_c 4.35 kOe 및 BH_{max} 4.3 MGOe의 특성을 나타내었다. 이는 일반적인 화학량론적인 조성식에서의 자기특성이 BH_{max} 3.9 MGOe 정도인 것과 비교하면 10% 이상의 자기특성 향상을 보이고 있다. 또한 하소분말의 조제 조건 및 미분쇄 조건의 최적화를 실시한다면 그 이상의 자기적 특성 향상을 유도할 수 있을 것이다.

4. 결 론

Sr계 페라이트의 화학조성 SrM, $\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 및 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 으로 하소분말을 제조하여 하소특성을 조사하고, 소결조제와 함께 미분쇄한 후 공기중에서 소결하여 제조한 페라이트 자석의 자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 하소된 분말에 대한 결정립 상태는 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우가 화학량론적인 조성보다 크게 나타났는데, 이것은 하소중에 비정상적인 결정립 성장 (abnormal crystal growth)에 기인하였다.

2) XRD분석에 의하면 하소전 미량의 Co_3O_4 를 첨가한 경우에도 전체적으로 육방정구조의 magnetoplumbite상을 나타내었다.

3) 화학량론적인 조성에서 $\text{Co}_{0.3}\text{-SrM}$ 및 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$

조성으로 원소치환을 실시하고 하소된 분말의 특성은 포화자화값 (M_s)이 61.06 emu/g에서 각각 66.09 emu/g 및 63.75 emu/g로 상승하였다.

4) 화학량론적인 조성에서 $(\text{La-Co})_{0.3}\text{-SrM}$ 조성으로 원소치환을 실시한 하소분말을 사용하여 제조한 페라이트 자석의 소결체특성은 포화자화값 (M_s) 71.08 emu/g, 보자력 (iH_c) 4.38 kOe 및 잔류자속밀도 (B_r) 4.18 kG, 보자력 (iH_c) 4.35 kOe, 최대에너지적 (BH_{max}) 4.3 MGOe 으로 기존 BH_{max} 값의 10% 이상 자기특성이 향상되었다.

참 고 문 헌

1. E.P.Wohlfarth Ferromagnetic Materials Vol3, North Holland Publishing Co, (1982), Chap. 4, 5.
2. Y.Kaneko, and A.Hamamura, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **39**(11), 937 (1992).
3. Y.Kaneko, K.Kitaïma, and N.Takusagawa, J.Ceramic Soc. Jpn. **101**(8), 905 (1993).
4. R.N.Summergrad, and E.Banks., J. Phys. Chem. Solid., **2**, 312 (1957).
5. F.K.Lotering, J. Phys. Chem. Solids, **35**, 1633 (1974).
6. H.Yamamoto, H.Kumehara, and H. Nishio. J.Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **42**(6), 712 (1995).
7. H.Yamamoto, J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **43**(1), 5 (1996).
8. H.Taguchi, T.Takeishi, and K.Suwa. J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metallurgy, **44**(1), 3 (1997).
9. H.Taguchi, T.Takeishi, K.Suwa, K.Masuzawa, and Y. Minachi, Pro. J. Phys. IV, France, C1-311 (1997).
10. K.Iida, Y.Minachi, K.Masuzawa, M.Kawakami, H. Nishio, and Taguchi, J. Magn. Soc. Japan, **23**, 1093 (1999).