

Electron Spin Resonance Study of Fe^{3+} in $(40-x)BaO \cdot xFe_2O_3 \cdot 60P_2O_5$ Glasses

Eun-Tae Kang^{*,**†}

^{*}School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

^{**}Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received February 25, 2008; Accepted March 25, 2008)

$(40-x)BaO \cdot xFe_2O_3 \cdot 60P_2O_5$ 유리의 Fe^{3+} 이온에 관한 전자스핀공명 연구

강은태^{*,**†}

^{*}경상대학교 나노·신소재공학부

^{**}경상대학교 공학원

(2008년 2월 25일 접수; 2008년 3월 25일 승인)

ABSTRACT

$(40-x)BaO \cdot xFe_2O_3 \cdot 60P_2O_5$ glasses with $5 \leq x \leq 35$ mol% were investigated by ESR spectroscopy. Two resonances observed near $g=2.0$ and $g=4.3$. The line at $g=4.3$ disappeared with the increase of the Fe_2O_3 content. The resonance at $g \approx 2.0$ displayed characteristic signal consisting of superposed extremely broad and narrow components. The broader one indicates the presence of the association of two or more Fe^{3+} ions, antiferromagnetically and the narrow one is related to the microclusters involving iron ions. Temperature dependence of the ESR integrated intensity revealed short-range antiferromagnetic character for $x \geq 15$ mol%.

Key words : ESR, EPR, BaO- Fe_2O_3 - P_2O_5 glass, Fe^{3+} ion, Antiferromagnetic interaction

1. 서 론

인산염 유리는 낮은 용융온도, 높은 열팽창계수, 낮은 유리전이온도와 연화온도 등의 물성을 가지고 있으며, 유리-금속의 봉착, 광학장치, 의용재료 등의 다양한 응용성으로 관심을 갖고 있는 유리이다. BaO- P_2O_5 유리는 낮은 광탄성계수를 가져 열적 및 기계적 응력에 대한 복굴절율이 작은 유리로 잘 알려진 PbO-SiO₂의 대체 유리로 잘 알려져 있다.¹⁾ 특히 철 인산염 유리는 규산염이나 붕규산 유리보다도 화학적 내구성이 우수하고²⁾ 방사성 원소를 고용할 수 있어 핵폐기물의 고형화에 적합한 유리라고 알려져 있다.³⁾ 또한 최근에 이 유리는 spin glass와 같은 자기적 특성을 나타낸다고 알려졌다.⁴⁾

전자스핀공명장치(ESR 또는 EPR)는 결정질과 유리의 국부적 구조에 대한 정보와 상자성 이온의 상태와 그의 정량적인 정보를 얻기 위해 사용되고 있다. 유리내의 철 이온은 주로 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온으로 공존하고 있으나, 실온에서 Fe^{2+} 이온은 ESR로 관찰되지 않으나⁵⁾, Fe^{3+} 이온은 상자성이므로 많은 연구의 대상이 되었다. X-band에서 철을 함유하는 유리는 $g=4.3$ 과 $g \approx 2.0$ 의 공명선을 나타낸

다. 이중 $g \approx 2.0$ 선의 출현은 Fe^{3+} 이온의 농도와 관계가 있다고 알려져 있다.⁶⁾

최근에 전이금속을 함유하는 유리 내에서도 결정체와 같은 초상자성(supermagnetism)⁷⁾, 반강자성⁸⁾, speromagnetism⁹⁾ 현상들이 발현될 수 있는 지에 관한 여러 연구들이 온도에 따른 자화율 측정으로 행해지고 있다. Fe^{3+} 이온은 d⁵의 전자구성으로부터 예상되듯 작은 자기적 이방성과 큰 초교환 상호작용 때문에 특히 이들 자기적 현상의 연구에 적합한 자기종이다.

본 연구에서는 BaO- P_2O_5 유리의 BaO를 Fe_2O_3 로 치환함에 따른 ESR 스펙트럼의 변화를 추적하고 온도에 따른 ESR 스펙트럼의 강도를 측정하여 이들 유리에서 Fe^{3+} 이온간의 상호작용을 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

시약 $NH_4H_2PO_4$, $BaCO_3$, Fe_2O_3 를 평량하고 균질하게 혼합하여 배치를 만들고, 이를 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 조성에 따라 800°C~1050°C에서 2시간 동안 용융하였다. 용융물은 구리동판에서 압착하여 판상으로 성형한 후 조성에 따라 380°C~430°C에서 2시간 동안 서냉하여 유리를 제조하였다.

조성에 따른 ESR 측정은 100 kHz 자기장 변조로 X-

[†]Corresponding author : Eun Tae Kang

E-mail : etkang@gsnu.ac.kr

Tel : +82-55-751-5327 Fax : +82-55-758-1987

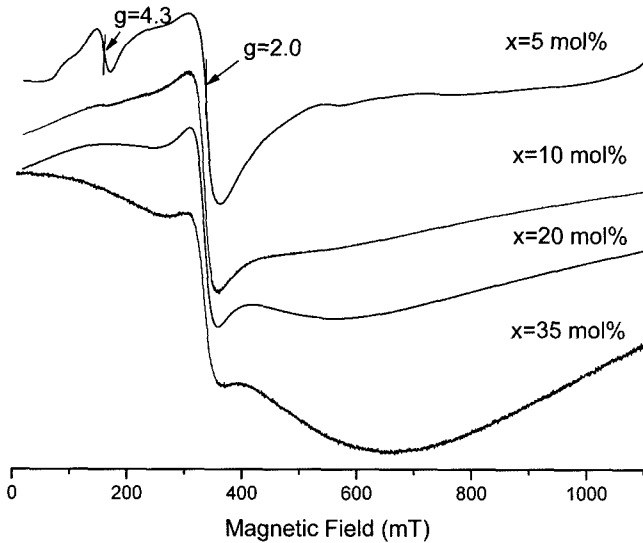


Fig. 1. X-band first-derivative ESR spectra recorded at room temperature for $(40-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

band 마이크로파 주파수 (9.3 GHz)에서 작동하는 Bruker E500 EPR spectrometer를 사용하여 실온에서 측정하였다. 온도에 따른 ESR 스펙트럼은 Oxford장치의 ESP helium-flow cryostat를 겸비한 Bruker E580 EPR spectrometer를 사용하여 2 K-300 K의 온도범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$5 \leq x \leq 35$ mol%의 범위를 갖는 $(40-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ 유리가 ESR로 분석되었다. 상온에서 측정된 Fe_2O_3 의 함량에 따른 ESR 스펙트럼의 특징은 Fig. 1에 나타내었다. 10 mol%까지의 Fe_2O_3 를 함유하는 유리의 경우는 유리의 ESR스펙트럼에서 전형적으로 보여지는 $g=4.3$ 과 $g \approx 2.0$ 의 공명선이 보여주나, 함량이 증가함에 따라 유리내 고립된 Fe^{3+} 이온의 특징인 $g=4.3$ 선은 사라지고 $g \approx 2.0$ 에서 선폭(ΔH_{pp})이 좁은 공명과 선폭이 넓은 완만한 공명이 합성된 새로운 시그널이 보여진다. Bogomolova와 Henner¹⁰⁾는 X-band에서 $g \approx 2.0$ 의 선폭은 Fe^{3+} 이온의 클러스터링에 의해 설명될 수 있음을 보였다. Moon 등¹¹⁾도 3 mol% Fe_2O_3 이상의 함유량을 갖는 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3]$ 유리계에서 쌓이나 세 개 한 조로 연관된 Fe^{3+} 이온이 우세하며 $g \approx 2.0$ 공명은 반강자성 상호작용을 갖는 하나 이상의 철 원자로 이루어진 클러스터에 의한 것이라 하였다. 한편 Berger 등¹²⁾은 $(1-x)(0.63\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.37\text{Li}_2\text{O}) \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 유리 ($x=0.001-0.1$)에 관한 ESR분석을 행하여 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 넓은 공명은 스핀 해밀톤 상수의 분포로 설명되고 교환 결합된 Fe^{3+} 이온의 쌓이나 작은 클러스터의 존재이며, $x=0.1$ 의 경우 선폭이 좁은 공명이 새롭게 나타나며 이는 유리 망목에 참여되지 못한 철을 함유하고 있는 미세클러스터

의 출현 때문이라고 하였다. 또한 Berger 등^{13,14)}은 이들 유리의 서냉온도에 따른 $g \approx 2.0$ 공명선의 변화를 추적하여 선폭이 좁은 공명선은 서냉온도가 낮을수록 우세한 반면 선폭이 넓은 공명선은 높을수록 우세하고 이는 강상 자성 나노입자의 집합 때문이며, 이에 근거하여 실투된 유리 내에 무질서하게 분포된 강자성 단일 자구 나노입자의 공명모델로 스펙트럼의 컴퓨터 모사를 성공적으로 수행하였다. 반면에 Griscom 등¹⁵⁾은 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명을 Z공명, 선폭이 매우 넓은 공명을 X공명으로 명칭하고 환원이 강할수록 즉 Fe^{2+} 가 증가함에 따라 X공명은 Z공명으로 대체된다고 보고하였다. 여기서 X공명의 기원이 초과산화 이온(superoxide ion, O_2^-)이라고 제시하였다 한편 Wedgwood와 Wright¹⁶⁾은 $0.79\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 중성자 자기산란의 실험결과 단범위 자기적 규칙의 반강자성을 발견하였다. 이와 관련하여 Griscom과 Merzbacher¹⁷⁾는 X공명은 유리에서 단범위 반강자성, 즉 speromagnetic의 지분과 같으며 Z공명은 완전히 다른 자기적 거동, 아마도 장범위 반강자성의 표식일 것이라고 하였다.

Fe_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 $g \approx 2.0$ 선폭이 좁은 공명은 크게 변하지 않으나 선폭이 넓은 완만한 공명의 양은 증가함을 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 연구자들의 결과를 종합하면 Fe_2O_3 의 증가에 따라 Fe^{3+} 간의 클러스터링의 확률이 증가함을 시사한다. 이들이 자기적 성질에 어떤 영향을 미치는 지를 살펴보기 위해서는 온도에 따른 스핀의 양의 변화를 살펴 볼 필요가 있다. 공명을 일으킨 성분의 양을 정량하기 위해서는 미분형 스펙트럼을 두 번 적분하거나 미분형 선형에서 최대와 최소값을 나타내는 위치간의 간격(선폭)과 그 위치의 높이로부터 구하는 근사법이 있으며, 여기서는 기저선 보정을 통한 이중 적분으로 계산하였다. 또한 본 연구에서는 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명과 넓은 공명의 최대와 최소가 동시에 잘 나타난 20 mol% Fe_2O_3 조성의 것을 주 대상으로 하여 온도를 변화시켜가며 측정하였으며, 일부 온도의 것을 Fig. 2에 나타내었다.

측정온도가 감소함에 따라 $g \approx 2.0$ 의 예리한 공명은 최대와 최소의 위치는 변화가 없으나 높이가 증가하고 선폭이 다소 증가하는 경향을 보인다. 그러나 15 K부터는 높이가 감소하기 시작하고 선폭이 증가함을 보이지만, 선폭이 넓고 완만한 공명에 비해 높이는 상대적으로 증가하는 양상이었다. 반면에 선폭이 넓고 완만한 공명의 경우는 최대와 최소의 위치의 변화가 심해지며 높이는 감소하는 경향을 보인다. 특히 15 K에서 높이가 급격히 감소하고 선폭이 증가함을 보이나, 2 K까지의 온도에 따른 큰 변화는 보이지 않는다. Moon 등¹¹⁾에 따르면 유리에서 선폭은 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H(\text{glass}) = \Delta H_{cf} + \Delta H_{dd}$$

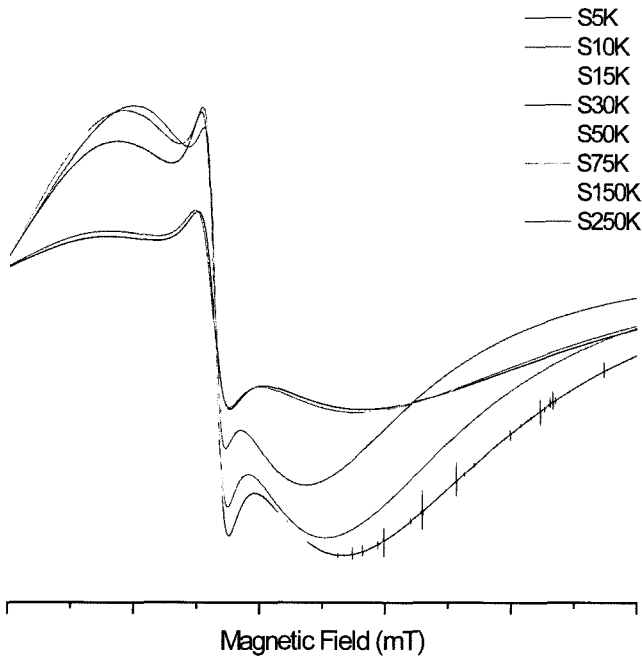


Fig. 2. ESR spectra for glass containing 20 mol% Fe₂O₃ recorded at different temperatures.

여기서 ΔH_{cf} 는 유리 내에서 Fe³⁺ 이온의 배위분포로 생기는 선폭이고 ΔH_{dd} 는 Fe³⁺ 이온간의 쌍극자-쌍극자 상호작용으로부터 생기는 선폭이다. 이 식에서는 스핀-격자 완화에 의한 선폭의 기여는 무시되어 있다. 그러나 Fig. 2에서 보이듯 온도에 따라 선폭이 변하므로 스핀-격자 완화에 의한 선폭 기여를 무시할 수 없다. 그러나 온도가 매우 낮을 때는 스핀-격자 완화를 무시할 수 있으며 온도에 감소함에 따라 Fe³⁺ 이온의 배위분포도 크게 변하는 것이 아니므로 선폭의 증가는 쌍극자-쌍극자 상호작용이 가장 크게 기여함을 예상할 수 있다. 즉 Fe³⁺-O-Fe³⁺ 결합에 의한 Fe³⁺ 이온의 클러스터링이 증가하기 때문이라고 할 수 있다.

ESR 스펙트럼으로부터 계산될 수 있는 매우 중요한 분광학적 상수는 적분강도이다. 이는 흡수공명선 아래의 면적으로 정의되며, 자화율에 비례한다. 이 적분강도는 χ_{ESR} 이라고 표기하기로 하고, 이의 온도의존성은 스핀종간의 자기적 상호작용에 대한 정보를 도출해 낼 수 있을 것이다. Fig. 3(a)는 20BaO·20Fe₂O₃·60P₂O₅ 유리의 χ_{ESR} 의 온도에 따른 결과를 나타낸다. 이 결과는 전형적인 반강자성체의 온도에 따른 자화율의 변화 양상과 일치한다. 즉 온도가 감소함에 따라 자화율이 증가하다가 Néel 온도로 불리우는 임계온도에서 다시 감소하는 경향을 잘 보여주고 있다. 이 유리의 경우 T_N 는 대략 15 K이었다. Fig. 3(a)에 삽입된 그림은 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명에 대해 $I \cdot \Delta H_{pp}^2$ 식으로부터 계산된 면적을 나타낸다. 여기서 I는 공명 중심에서의 흡수강도이고, ΔH_{pp} 는 미분형 ESR선형

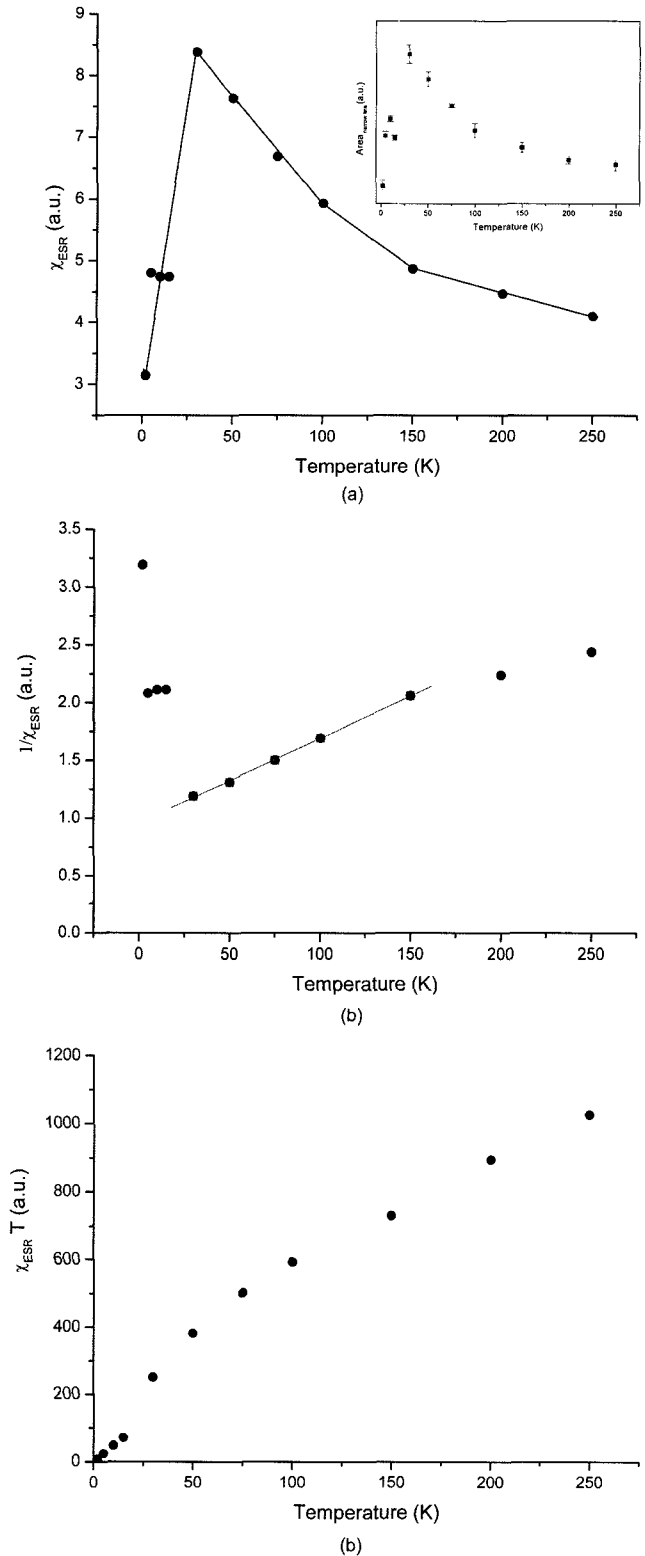


Fig. 3. Temperature dependence of the ESR integrated intensity for glass containing 20 mol% Fe₂O₃ (a), of the reciprocal integrated intensity (b) and the product $\chi_{ESR}T$ (c). The inset of Fig. 3(a) shows the temperature dependence of the calculated areas of the narrow resonance at $g \approx 2.0$.

에서 최대와 최소치를 보이는 위치간의 간격이다. 그림에서 보이듯 이는 적분강도 χ_{ESR} 와 같은 온도의존성을 보이며, 선폭이 좁은 공명의 근원인 ESR 반응종도 반강자성의 자기적 특성을 보임을 알 수 있다. 강자성체와 반강자성체의 경우에는 다음과 같은 Curie-Weiss 관계가 성립한다고 알려져 있다.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_p}$$

여기서 M 은 자기장 H 에서의 자화이고 C 는 Curie상수, 그리고 θ_p 는 상자성 온도이다. 양수의 θ_p 값은 강자성을 가리키는 반면에 음수의 값은 음의 교환 상호작용, 즉 반강자성을 암시한다. 이의 관계식에 따른 $1/\chi_{\text{ESR}}$ 에 대한 T 의 그림을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 측정된 전체 온도범위에 걸쳐 간단한 Curie-Weiss 관계가 적용될 수 없음을 명확하나 150 K 아래의 온도에서 T_N 온도까지는 Curie-Weiss 관계가 적용될 수 있음을 Fig. 3(b)의 회귀선으로부터 알 수 있다. 이로부터 구해진 $\theta_p = -180$ K이다. 이 사실은 반강자성으로 결합된 Fe^{3+} 이온간 초교환 상호작용이 있음을 제시한다. 유리의 무질서한 구조 때문에 이런 자기적 규칙화는 가능한 무질서하게 단범위에서만 일어난다고 예상된다. 교환상호작용상수 J 의 부호를 알 수 있는 온도에 따른 $\chi_{\text{ESR}}T$ 의 변화를 Fig. 3(c)에 나타내었다. J 는 온도가 감소함에 따라 $\chi_{\text{ESR}}T$ 의 값이 증가하면 양, 감소하면 음을 나타낸다.¹⁸⁾ Fig. 3(c)에서 보이듯 이 유리는 온도가 감소함에 따라 $\chi_{\text{ESR}}T$ 의 값이 감소하므로 교환상호작용상수 J 가 음인 경우의 전형적인 양상을 따르고 있다. 이는 기저상태의 스핀배열이 반평행하여 반강자성적이라는 사실을 보충한다. 또한 J 는 θ_p 에 비례하므로 Fig 3(b)와 3(c)의 결과가 정성적으로 잘 일치함을 보여준다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 $5\text{BaO} \cdot 35\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 χ_{ESR} 과 $1/\chi_{\text{ESR}}$ 의 온도에 대한 그림이다. 이 조성의 유리도 전형적인 반강자성인 χ_{ESR} 의 온도의존성을 보여주며 T_N 은 대략적으로 20 K 부근이다. Fig. 4(a)내에 삽입된 그림은 20 mol% Fe_2O_3 에 관한 Fig. 3의 설명과 마찬가지로 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명에 대해 계산된 면적을 나타낸다. 20 mol% Fe_2O_3 의 경우와는 달리 이의 면적은 T_N 까지는 거의 일정하다가 이 온도 이하에서 증가하는 양상을 보인다. 이 증가는 초상자성의 특성이며 유리에서의 초상자성은 매우 작은 결정입자 (1-10 nm)가 존재할 때 발현된다고 알려져 있다.^{13,14)} 이로부터 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명은 철을 함유하는 나노 크기의 결정질 때문임을 알 수 있다. Jermoumi 등¹⁹⁾은 $(50-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 유리에 관한 적외선 분광분석에 의해 30 mol% Fe_2O_3 미만의 경우에는 Fe_2O_3 가 유리망목형성제로, 그 이상에서는 유리수식제로 작용한다고 하였으며 40 mol%의 경우는 Fe-O 결합이 존재한다고 하였다. 이 유리는 본 연구의 조성

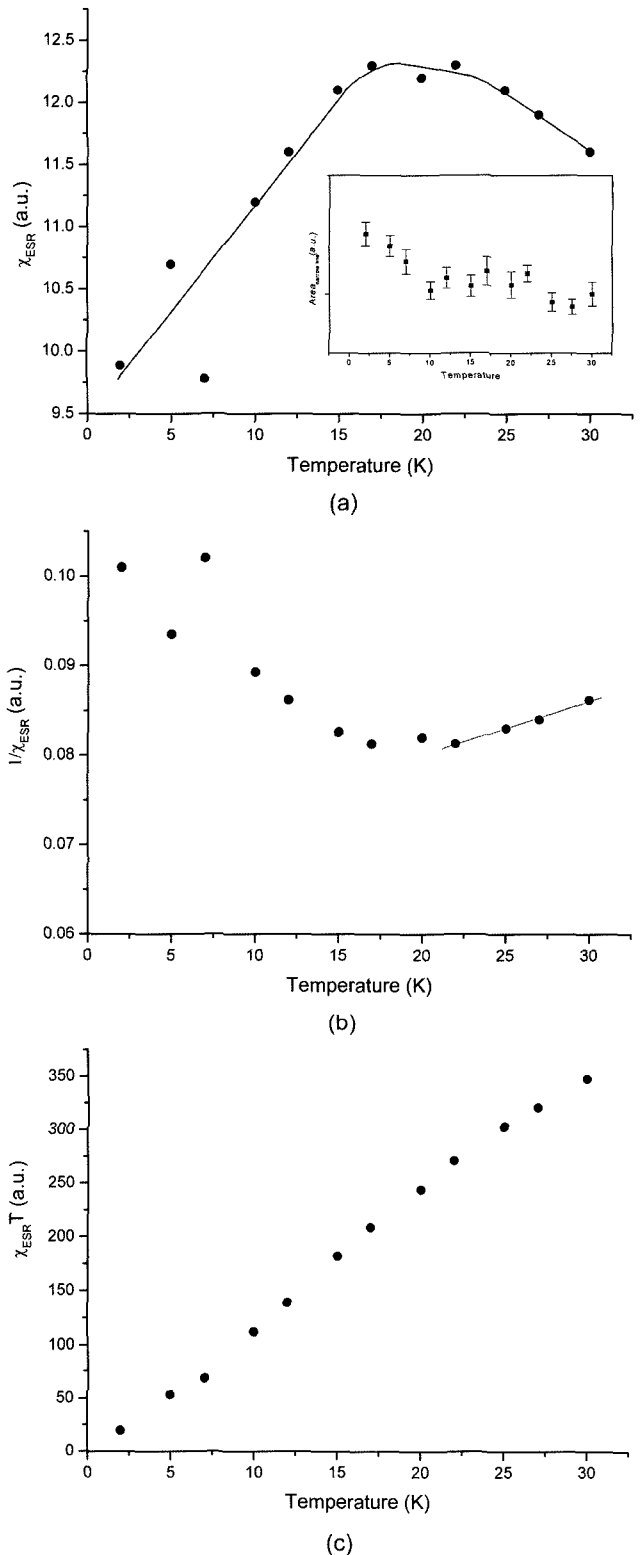


Fig. 4. Temperature dependence of the ESR integrated intensity for glass containing 35 mol% Fe_2O_3 (a), of the reciprocal integrated intensity (b) and the product $\chi_{\text{ESR}}T$ (c). The inset of Fig. 4(a) shows the temperature dependence of the calculated areas of the narrow resonance at $g \approx 2.0$.

함량과 약간의 차이가 있으나, 이 결과로부터 Fe₂O₃의 함량이 증가함에 따라 유리망목의 틈새에 있을 Fe³⁺ 이온의 확률의 증가와 이들이 응집될 가능성, 즉 유리망목에 관여하지 않는 Fe³⁺ 이온의 클러스터의 존재 가능성을 쉽게 예상할 수 있다. 이에 반해 20 mol% Fe₂O₃의 경우의 $g \approx 2.0$ 의 선폭이 좁은 공명은 반강자성의 온도의존성을 보였다. 이 결과와 이 공명의 기원에 대한 Berger 등¹²⁾의 결과를 인용하면 결정질이 아닌 반강자성체로 교환 결합된 Fe³⁺ 이온의 클러스터 때문이라고 여겨진다. 반면에 20 mol%와 40 mol% Fe₂O₃의 결과를 종합하면 반강자성인 χ_{ESR} 의 온도의존성은 $g \approx 2.0$ 공명의 주된 성분인 선폭이 넓은 공명에 의한 것이므로 $g \approx 2.0$ 공명의 이 성분은 유리구조의 특성에 의거하여 규칙적이기 보다는 단범위에 걸쳐 평균적으로 교환 결합된 Fe³⁺ 이온의 쌍이나 이의 매우 작은 클러스터에 의한 것이라고 여겨진다. Fig. 4(b)에서 보여지듯 35 mol% Fe₂O₃ 조성의 유리의 경우도 Curie-Weiss 관계가 적용됨을 확인할 수 있었으며 $\theta_p = -116 K$ 이었다. T_N이 20 mol% Fe₂O₃를 함유하는 유리의 경우보다 높은 것으로 보아 더 강하거나 큰 Fe³⁺ 클러스터로 형성되어 있는 것으로 판단된다. 온도에 따른 $\chi_{ESR}T$ 의 변화를 Fig. 4(c)에 나타내었다. 20 mol% Fe₂O₃의 경우와 마찬가지로 35 mol%의 경우도 온도가 감소함에 따라 $\chi_{ESR}T$ 의 값이 감소하므로 교환상호작용상수 J가 음의 경우, 즉 기저상태의 스핀배열이 반평행하여 반강자성적 임을 분명하게 보여준다.

Fe₂O₃의 함량이 많을수록 θ_p 는 낮다고 알려져 있으며,¹⁵⁾ θ_p 는 스핀간의 교환상호작용상수 J에 비례하므로 Fe₂O₃의 함량에 따른 교환상호작용의 강약, 즉 반강자성 정도를 파악하는데 중요한 변수이다. 그러나 여기서는 20 mol% Fe₂O₃의 함량의 35 mol%에 비해 더 낮은 θ_p 가 얻어졌다. 이는 측정된 온도범위와 온도간격이 너무 커서 직선화를 시킬 수 있는 데이터의 수가 적은 것과 용융시의 분위기의 미소한 변화에 따른 Fe³⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)비의 큰 변동, 그리고 서냉온도의 차이에 의한 것으로 판단된다. Berger 등^{13,14)}은 동일한 조성의 유리의 경우 서냉온도가 증가할수록 스핀의 수가 증가한다고 하였다. 첨가된 Fe₂O₃의 함량이 다른 동일 유리계의 스핀 수의 비교에는 시편의 정밀한 용융 분위기와 서냉 온도 조절과 같은 제조시의 세심한 주의를 요하며 절대적인 평가가 어려움을 의미한다.

4. 결 론

$5 \leq x \leq 35$ mol%의 범위를 갖는 (40-x)BaO · xFe₂O₃ · 60P₂O₅ 유리를 ESR로 분석하였다. 10 mol% Fe₂O₃까지는 고립된 Fe³⁺ 이온에 의한 $g=4.3$ 의 공명흡수와 $g \approx 2.0$ 의 공명흡수가 공존하였다 이 이상의 Fe₂O₃를 함유하는 경우에는 단지 $g \approx 2.0$ 의 공명흡수만이 검출되었으며, 이 흡수는 선

폭이 극히 넓은 공명과 선폭이 좁은 공명, 두 부분으로 이루어져 있었다. 전자는 단범위에 걸쳐 평균적으로 반강자성적으로 교환 결합된 Fe³⁺ 이온의 쌍이나 이온의 회합에 의한 것이며, 후자는 철을 함유하는 나노 크기의 클러스터에 의한 것이라 여겨진다. 15 mol%이상의 Fe₂O₃를 함유하는 유리의 경우 ESR적분강도의 온도의존성은 단범위의 반강자성 특성을 보였다.

Acknowledgment

본 연구는 2006년 경상대학교 학술진흥지원사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다. 또한 ESR장치를 사용하게 해준 호주 Queensland대학교 자기공명센터(MRC)의 G.C. Hanson 교수께 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. In, H. Takebe and K. Morinaga, "Low Photo-Elastic Characteristics of BaO-P₂O₅ Glasses," *J. Ceram. Soc. Jp.*, **11** [6] 426-29 (2003).
2. D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray, and P. Hrma, "Chemically Durable Iron Phosphate Glass Wasteforms," *J. Non-Cryst. Solids*, **241** [1] 1-12 (1998).
3. C.-W. Kim and D.E. Day, "Immobilization of Hanford LAW in Iron Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **331** 20-31 (2003).
4. J. L. Shaw, A. C. Wright, R. N. Sinclair, G. K. Marasinghe, D. Holland, M. R. Lees, and C. R. Scales, "Spin Glass-like Antiferromagnetic Interactions in Iron Phosphate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **345&346** 245-50 (2004).
5. R. W. Kedzie, D. H. Lyons, and M. Kestigian, "Paramagnetic Resonance of the Fe³⁺ Ion in CaWO₄ (Strong Tetragonal Crystal Field)," *Phys. Rev.*, **138** [3A] 918-23 (1965).
6. C. R. Kurkjian and A. Sigety, "Co-ordination of Fe³⁺ in Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **9** [3] 73-83 (1968).
7. I. Edelman, R. Ivantsov, A. Vasiliv, S. Stepanov, E. Komilova, and T. Zarubina, "Superparamagnetic and Ferrimagnetic Nanoparticles in Glass Matrix," *Physica B*, **301** [3] 203-11 (2001).
8. I. Ardelean, N. Muresan, and P. Pascuta, "EPR and Magnetic Susceptibility Studies of Manganese Ions in 70TeO₂ · 25B₂O₃ · 5SrO Glass Matrix," *Mater. Chem. Phys.*, **101** 177-81 (2007).
9. Y. Syono and Y. Nakagawa, "Speromagnetism in Homogeneous Oxide Glasses Containing a Large Amount of Fe³⁺ Ions," *Sci. Rep. RITU, A*, 264-75 (1980).
10. L. D. Bogomolov and E. K. Henner, "The Effects of Cluster Formation of the Fe³⁺ Ions in Silicate Glasses," *J. Magn. Reson.*, **41** 422-31 (1980).
11. D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. MacCrone, and G. S. Cieloszyk, "Magnetic properties and Structure of xFe₂O₃ · (1-x)[BaO · 4B₂O₃] glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **16** 91-102 (1975).
12. R. Berger, J. Kliava, El-M. Yahiaoui, J.-C. Bissey, P.K. Zin-

- sou, and P. Béziade, "Diluted and Non-diluted Ferric Ions in Borate Glasses Studied by Electron Paramagnetic Resonance," *J. Non-Cryst. Solids*, **180** 151-63 (1995).
13. R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey, and V. Baietto, "Superparamagnetic Resonance of Annealed Iron-Containing Borate Glass," *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** 8559-72 (1998).
 14. R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey, and V. Baietto, "Magnetic Resonance of Supermagnetic Iron-Containing Nanoparticles in Annealed Glass," *J. Appl. Phys.*, **87** [10] 7389-96 (2000).
 15. D. L. Griscom, C. I. Merzbacher, N. E. Bibler, H. Imagawa, S. Uchiyama, A. Namiki, G. K. Marasinghe, M. Mesko, and M. Karabulut, "On the Structure and Radiation Chemistry of Iron Phosphate Glasses; New Insights from Electron Spin Resonance, Mössbauer, and Evolved-Gas Mass Spectroscopy," *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B*, **141** 600-15 (1998).
 16. F. A. Wedgwood and A. C. Wright, "Short Range Antiferromagnetic Ordering in Vitreous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$," *J. Non-Cryst. Solids*, **21** 95-105 (1976).
 17. D. L. Griscom and C. I. Merzbacher, "Chemical Decomposition of High-level Nuclear Waste Storage/Disposal Glasses under Irradiation," *Final report of U.S. DOE, DE-AI07-96ER45619* (1999).
 18. Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, pp. 26-29, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.
 19. T. Jermoumi, M. Hafid, and N. Toreis, "Density, Thermal and FTIR Analysis of $(50-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **43** [3] 129-32 (2002).