

(1-x) [0.5PZT-0.25PNN-0.25PZN]- x [Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] 세라믹스의 압전/자성 성질 및 자기전기적 효과

박영권¹, 손세모², 류지구¹, 정수태^{1,a}

¹ 부경대학교 전자공학과

² 부경대학교 인쇄공학과

Piezoelectric/magnetic Properties and Magnetoelectric Effects in (1-x) [0.5PZT-0.25PNN-0.25PZN] - x [Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] Particulate Ceramic Composites

Young-Kwon Park¹, Se-Mo Son², Ji-Goo Ryu¹, and Su-Tae Chung^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Pukyong National university, Busan 608-747, Korea

² Department of Graphic Arts Engineering, Pukyong National university, Busan 608-747, Korea

(Received July 26, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 24, 2010)

Abstract: Magnetoelectric composites with compositions (1-x)[0.5PZT-0.25PNN-0.25PZN](ferroelectric) - x[(Ni_{0.9}Zn_{0.1})Fe₂O₄](ferrite) in which x varies as 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 were prepared by conventional ceramic process. The presence of two phases (ferroelectric phase with large grain and ferrite phase with small grain) in the particulate ceramic composites was confirmed by XRD, SEM and EDX. The ferroelectric and magnetic properties of the composites were studied by measuring the P-E and M-H hysteresis loop on the composite composition (x=0, 0.1, 0.2, 1), they were strongly affects of the phase content in composite. The magnetoelectric vottage was measured as a function of DC magnetic field and the maximum magnetoelectric voltage coefficient of 14 mV/cm Oe was observed in x=0.2(80 mol% ferroelectric and 20 mol% ferrite phase).

Keywords: Magnetoelectric, Composite, Magnetoelectric voltage coefficient

1. 서 론

자기전기적 [(ME:magnetoelectric)라 함] 효과는 압전성과 자성이 동시에 존재하는 혼합체에서 나타난다. 자성 [(PM:piezomagnetic)라 함] 물질은 자기적에너지를 기계적에너지로 변환하고, 압전 [(PE:piezoelectric)라 함] 물질은 기계적에너지를 전기적에너지로 변환하는 역할을 한다. 그러므로 PE/PM의 혼합체에 자계가 가해지면 PM물질의 결정이 변형을 일으키는 자기왜

형 현상이 나타나고, 이 응력이 PE물질에 전달되어 PE물질의 결정 변화가 일어나서 전기분극이 ME소자의 전극에 유도된다. 따라서 ME전압계수는 PE물질과 PM물질의 상승작용에 기인한다. 이러한 ME현상은 가장 간단한 구조이면서 외부에 별도의 전원이 필요 없으므로 ME 메모리, 센서, 스위치, 도파관의 검출기, 액츄에이터 등 그 응용범위가 다양하다.

ME소자의 물질은 단일상과 2결정상 (압전성 결정과 자성 결정)으로 나누어 진다. 단일상 물질은 반복 사용에 대한 성능저하가 크며 특히 ME계수가 작은 반면에 2 결정상 물질은 제조공정이 단순하고 ME계

a. Corresponding author: chungst@pknu.ac.kr

수 (단일상 화합물에 비하여 수십-수백배)가 매우 크다 [1]. 최근에는 주로 2결정상 물질을 연구하므로, ME전압계수의 관점에서 열거하면 다음과 같다. 판상 접합체 (2-2 결합모드) 구조를 가진 PZT-(Ni,Cu,Mn) 페라이트는 60 mV/cm Oe [2]와 다층접합체인 PZT-(Ni,Zn)페라이트는 18 mV/cm Oe [3], 그리고 혼합체 (0-3 결합모드) 구조를 가진 PZT-(Ni,Zn) 페라이트는 127 mV/cm Oe [4], (Ni,Cu) 페라이트-(Ba,Pb)(Ti,Zr)O₃는 0.411 mV/cm Oe [5], (Ni,Co) 페라이트-PZT는 0.828 mV/cm Oe [6], (Ni,Zn,Cu) 페라이트-PNN/PZN/PT는 13.1 mV/cm Oe [7] 등이 있다. 이외에도 PZT와 Terfenol-D를 MLC구조로 한 경우에는 4.68 V/cm Oe가 보고되기도 하였다 [8].

ME소자에서 큰 ME계수를 얻기 위해서는 높은 압전성을 가진 압전체와 자기왜형이 뛰어난 자성체 분말이 각각 별개로 존재하면서 결합과 기공이 적어야 하고 저항이 커야 한다 [8]. 이러한 조건을 만족하기 위해서는 PM물질과 PE물질의 선정과 조성이 매우 중요하다. NiFe₂O₄계의 PM물질은 낮은 자기이방성과 높은 투자율을 가지고 있으며, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg 등의 페라이트계에서 가장 고유저항이 높다 [9]. 또한 Ni의 위치에 Zn을 치환하므로써 Fe의 재배열에 의한 자기모멘트를 증가시켜 결정의 변형에 의한 자기왜형계수가 매우 큰 것으로 알려져 있다 [7]. 한편 PZT-PNN-PZN계의 PE물질은 비교적 소결이 양호하고 압전특성이 우수하다 [10]. 더욱이 이 압전체에 Ni나 Zn 등의 물질이 존재하므로 (Ni,Zn) 페라이트로부터 Ni나 Zn 이온의 이동에 의한 결합이 적을 것으로 생각된다.

본 실험에서는 비교적 간단하고 비용이 적게 들며, 조성의 선택성이 우수한 것으로 알려진 일반적인 세라믹 공정으로 ME소자를 만들었다. 그리고 0.5PZT-0.25PNN-0.25PZN 조성의 PE분말과 Ni_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄ 조성의 PM분말을 각각 만들고 (1-x)PE - x PM의 조성비에 따라서 x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0으로 변화시키면서 소결특성, 유전 및 자화특성을 조사하였다. 또한 ME효과는 x=0.1, 0.15 및 0.2 시료에 대하여 각각 ME전압을 측정하고, PE 및 PM의 물성으로부터 ME효과를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

PE물질과 PM물질로 구성되는 ME소자는 일반적인 세라믹스의 제조공정으로 만들었다. 먼저 PE물질의

제조공정은 다음과 같다. PE물질은 PbO, ZrO₂, TiO₂, NiO, ZnO 및 Nb₂O₅로써 시약급인 산화물을 사용하여 0.5 Pb(Zr_{0.4} Ti_{0.6})O₃-0.25 Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.25 Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O₃의 조성으로 하였다. 복합페롭스카이트 구조에서 파이로클로아 상의 유입을 억제하기 위해서 콜롬바이트상의 화합물 (NiNb₂O₆, ZnNb₂O₆)을 먼저 만들고, 이 화합물을 PbO, ZrO₂ 및 TiO₂에 혼합하였다 [11]. 이 혼합 분말을 900°C에서 4시간 하소하였다. 하소한 분말의 XRD 분석결과 ICSD-90474에 일치한 페롭스카이트 구조임을 확인하였다. 그리고 PM물질은 NiO, ZnO 및 Fe₂O₃로써 시약급인 산화물을 사용하여 (Ni_{0.9} Zn_{0.1})Fe₂O₄ 조성으로 하였다. 이 산화물을 16시간 동안 습식 혼합하여 건조 한 후에 1000°C에서 5시간 하소하였다. 하소한 분말의 XRD 분석결과 ICSD-027903에 거의 부합되는 스피넬 구조임을 확인하였다. 각각 제조한 PE물질과 PM물질을 (1-x)PE - x PM 조성비 (x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0으로 변화)로 습식혼합하고 건조하였다. 이 분말을 지름 15 mm의 성형틀에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 성형하여 1200°C에서 2시간 소결하였다.

시편의 결정구조는 XRD(X'Pert MFD, Phillips), 미세구조 및 성분분석은 SEM/EDX(S-2700, Hitach)로 하였다. 시료를 각각 직경 12.8 mm, 두께 1 mm로 연마하여 양면에 은 전극을 입혔다. 유전상수 및 공진특성은 LCZ meter (HP 4192A)을 사용하였다. 강유전곡선은 Sawyer Tower 회로, M-H곡선은 Vibrating Sample Magnetometer를 이용하였다. 그리고 시편을 100°C의 실리콘유에 담그고, 15-30 kV/cm의 전계로 20분간 분극처리하였다. 시편의 압전특성은 공진특성으로부터 계산한 값이다.

ME효과를 측정하기 위하여 직류자계와 교류자계를 각각 발생시킬 수 있도록 동심형 구조의 솔레노이드를 만들고, ME소자와 자속계를 코일의 중앙에 놓았다. ME소자에 전압을 유기시키기 위하여 교류자계가 필요하므로 교류자계의 진폭은 2 Oe이고 주파수는 1 kHz을 인가하였다. 교류자계를 일정하게 유지하고 교류자계와 동일한 방향으로 직류자계를 변화시키면서 Lock-in amplifier (SRS, SR830)로 ME전압을 측정하였다 [12]. ME전압계수는 $\alpha = V/H \times t$ [V/Oe cm]를 이용하여 계산하였고, V [V]는 시편에서 측정된 전압이고 H [Oe]는 시편에 인가된 교류자계이며 t [cm]는 시편의 두께이다.

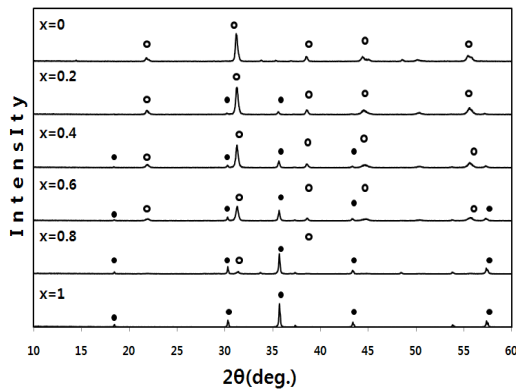


Fig. 1. XRD patterns of the (1-x) PE - xPM composites (PE : ○, PM : ●).

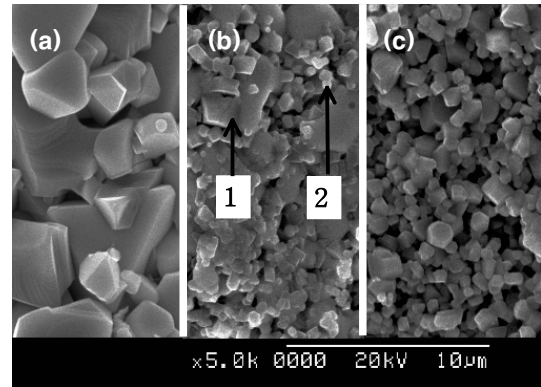


Fig. 2. SEM micrographs of the (1-x) PE - xPM composites (a: x=0, b: x=0.2, c: x=1).

3. 결과 및 고찰

3.1 소결특성

그림 1은 (1-x)PE - x PM의 조성에서 x의 변화에 대한 XRD회절곡선이다. 32° 부근에서 나타나는 (110) 피어키는 페롭스카이트구조인 PE물질의 주피어키이고, 36° 부근에서 나타나는 (311) 피어키는 스피넬구조인 PM물질의 주피어키이다. 그림에서 x가 증가함에 따라서 PE의 피어키는 점차적으로 감소하는 반면에 PM의 피어키는 증가함을 보였으며, PE와 PM을 제외한 어떤 화합물도 생성되지 않음을 보였다. 한편 PE물질의 소결밀도는 7.93 g/cm³, PM물질은 4.41 g/cm³이며, x의 증가에 따라서 밀도가 거의 선형적으로 감소하였다(표 2 참조).

그림 2는 x=0, 0.2 및 1의 조성에 대한 SEM을 나타낸 것이다. x=0인 PE물질에서는 입자가 굵고 치밀하였으며 평균입경은 약 1.72 μm이고, x=1인 PM물질에서는 입자가 작고 평균입경은 약 0.72 μm이며 기공도 일부 관찰되었다. 그리고 x=0.2인 시료는 PE물질과 PM물질이 각각 뚜렷하였으나, PE물질의 입경은 x=0의 경우보다 조금 감소하였다. 이것은 PM물질의 Fe 이온이 PE물질로 확산되어 (표 1에서 #1시료에 Fe 이온 존재) PE물질의 입자 성장을 방해하였기 때문이다. 그리고 그림 2의 x=0.2 시편에서 PE물질과 PM물질이 0-3 모드의 결합을 갖고 있음을 확인하였다.

표 1은 x=0.2 조성의 SEM 사진에서 입자가 큰 것 (#1)과 입자가 작은 것 (#2)을 각각 EDX로 성분 분석한 결과를 나타낸 것이다. #1에서는 주로 PE물질의

Table 1. Chemical composition of different grain of the 0.8PE-0.2PM composites obtained by EDX analysis.

Element	PE (#1)		PM (#2)	
	wt%	mol%	wt%	mol%
O	20.3	66.7	26.8	62.2
Ti	3.4	3.7	4.3	3.3
Fe	2.5	2.4	28.5	16.2
Ni	1.2	1.1	20.7	10.5
Zn	1.1	0.9	5.7	3.2
Zr	3.5	2.0	3.6	1.6
Nb	18.9	10.7	4.6	1.9
Pb	49.1	12.5	5.8	1.0

성분을 나타내고, #2에서는 PM물질의 성분임을 알 수 있다.

3.2 유전 및 자화특성

표 2는 (1-x) PE - x PM의 조성에서 x의 변화에 대한 물리적 물성을 나타낸 것이다 (실온에서 측정된 값이고, 유전특성은 1 kHz의 값). 비유전율은 PM의 첨가량이 증가함에 따라서 감소하였으나, x=0.4 이상에서는 비정상적으로 증가함을 보였다. 이것은 PM물질의 높은 도전성, 그리고 PE물질과 PM물질의 상호 확산으로 입자의 경계면에 존재하는 계면 분극 또는 공간전하에 의한 영향이라 생각되며, 주파수가 증가하면 공간전하의 영향은 사라진다 [7]. 또한 유전손실

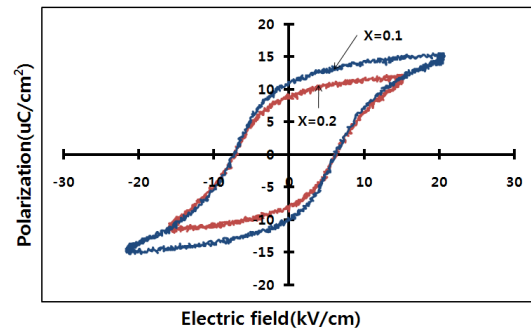
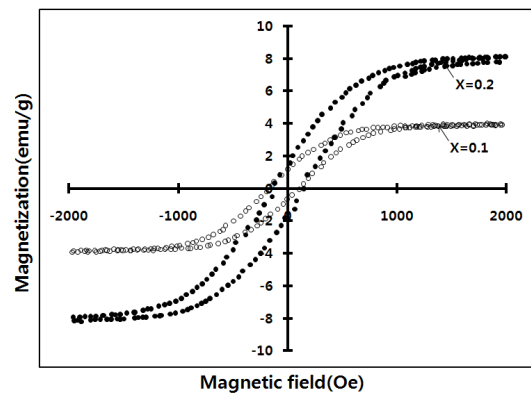
Table 2. Physical properties of the (1-x) PE - xPM particulate ceramic composites.

x	D (g/cm ³)	S (S/cm)	ϵ_r	$\tan\delta$
0	7.93	1.68×10^{-11}	2138	0.0267
0.1	7.54	1.99×10^{-10}	1850	0.0264
0.2	7.35	1.23×10^{-10}	1576	0.0274
0.4	6.51	1.69×10^{-9}	1927	0.3288
0.6	5.89	1.62×10^{-10}	2168	0.4501
0.8	5.38	9.17×10^{-10}	298	0.3516
1.0	4.41	2.77×10^{-9}	-	-

과 도전도는 PM의 첨가량이 증대함에 따라서 증가함을 보였는데, 이것은 페라이트의 높은 도전성 때문이다. 이러한 특성들은 압전물질과 자성물질이 혼합된 소결체에 나타나는 전형적인 특징이다 [14]. 한편 분극과정에 허용되는 도전도는 약 10^{-10} S/cm으로 알려져 있다 [14]. 따라서 x가 0.2 이하에서는 이 조건을 만족하고, x의 값이 0.4 이상의 시료에서는 도전도가 증가하였으므로 높은 전계로 분극처리를 하는데 어려움이 예상된다.

그림 3은 x=0.1 및 0.2 시료에 대한 강유전곡선을 나타낸 것이다. PM의 량이 0.1에서 0.2로 증가함에 따라 잔류분극은 $10.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 $8.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 조금 감소하였으나, 항전계는 $6.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 거의 일정하였다. 여기서 $x \geq 0.4$ 의 시료에서는 손실과 도전율(표 2 참조)이 매우 커서 강유전곡선을 얻을 수 없었다. 강유전성이 나타나는 시료는 분명히 압전성이 존재하므로, 이러한 시료를 분극처리하면 압전체가 얻어진다. 공진주파수를 측정하여 계산된 전기기계결합계수는 x=0.1인 시료에서 0.44, x=0.2 시료에서 0.29였다. PM의 량이 증가함에 따라 낮은 값을 보인 이유는 PE물질에 비압전성인 PM물질이 혼합되었기 때문이다.

그림 4는 x=0.1 및 0.2 시료에 대한 자화 (M-H) 곡선을 나타낸 것이다. PM의 량이 0.1에서 0.2로 증가함에 따라 포화자화는 $3.67 \text{ emu}/\text{g}$ 에서 $7.6 \text{ emu}/\text{g}$ 로 증가한 반면에 항자계는 150 Oe 로 거의 일정하였다. 자발자화의 증가는 ME소자에서 중요한 의미를 갖는다. 일반적으로 자성체에는 자기적 성질을 갖는 자기쌍극자가 있다. 이 자기쌍극자는 외부 자계의 방향으로 배열하며, 그 크기는 자계의 세기에 따라서 증가하다가 일정한 값으로 포화하게 된다. 이때 자계의 세기에 따라서 나타나는 내부자계를 자화의 세기

**Fig. 3.** P-E curves of the (1-x)PE - xPM composites. (x=0.1, 0.2)**Fig. 4.** M-H curves of the (1-x)PE - xPM composites. (x=0.1, 0.2).

라 한다. 그러므로 물질의 내부에 자화가 일어나면 결정에 변형이 생기는 자기왜형효과가 일어나며 [9,15], 이 효과를 전기-기계에너지 변환에 이용된다. 실험에서 PM의 량이 증가함에 따라서 자화의 세기가 증가하였는데, 이것은 자기왜형에 의한 결정의 변위가 증가하였음을 의미한다.

3.3 ME특성

본 실험에서는 PM의 첨가량 x=0.1, 0.15, 0.2에 대하여 ME효과를 조사하였다. 그림 5는 직류자계의 변화에 대한 ME전압계수를 나타낸 것으로 분극처리전계와 평행한 방향으로 자계를 인가하였다. 그림 5에서 직류자계가 증가함에 따라서 ME전압계수가 증가하다가 그 이상의 자계에서는 오히려 감소하는 산과 같은 곡선을 나타내었다. 이러한 이유는 자화의 과정에서 일어나는 자벽과 자기왜형의 관계에서 설명된다

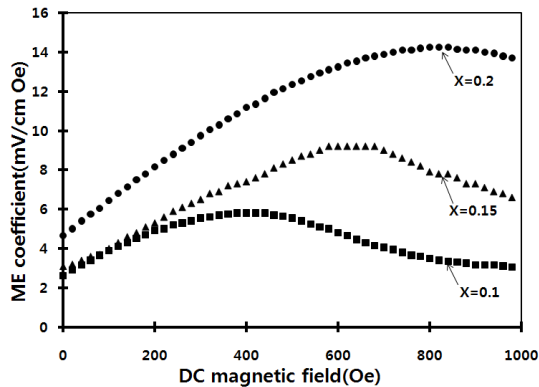


Fig. 5. Magnetoelectric voltage coefficient as a function of the d.c. magnetic bias field.

[9,16]. 자화는 주로 자벽의 이동으로 180°와 90° 자벽으로 나눈다. 180°의 자벽은 자기왜형에 관여하지 않고, 90°의 자벽만이 자기왜형에 관여한다. 외부 자계가 증가하면 주로 90°의 자벽들의 분역회전이 일어나고, 자화가 포화되면 90°의 자벽은 거의 사라져 180°의 자벽들만이 존재한다. 따라서 직류자계가 서서히 증가하면 PM물질의 90° 자벽 이동에 의한 자기왜형이 증가하다가, 포화가 일어나기 시작하면 90° 자벽이 감소하므로 자기왜형은 줄어든다. 이로 인하여 PE물질에 가해지는 응력이 감소하므로 ME전압계수가 감소하는 이유이다. 그리고 최대 ME전압계수가 나타나는 직류자계의 값들은 주로 자성체를 구성하는 물질에 따라서 다소 차이가 있다. Ni-Zn 페라이트 [4,17]는 본 실험의 결과와 비슷한 1000 Oe 부근이고, Ni-Co페라이트 [5,6]는 다소 높은 1500-2000 Oe이다.

한편 PM량이 증가함에 따라서 최대ME전압계수는 증가하며, 최대ME전압계수가 나타나는 직류자계의 값도 증가함을 보였다. 이것은 그림 4의 M-H곡선에서 보는 바와 같이 PM물질이 많을수록 결정의 자기왜형이 증가하고 역시 포화자화가 되는 자계의 값이 증가하였기 때문이다. 그러나 PM물질이 과도하게 많아지면 시편의 도전도가 증가하여 분극처리가 불가능하므로 압전 전압을 얻기가 어렵다. Srinivasan 등 [16]에 의하면 최대 ME효과는 PE와 PM물질의 체적비가 0.5임을 보고하였다. 본 실험에서 $x=0.2$ 의 조성은 대략 체적비로 환산하면 PM물질이 약 25%이다. 불행하게도 더 이상의 PM물질을 첨가하면 시편의 도전도가 증가하여 누설전류가 증가하므로 높은 전압으로 분극처리를 할 수 없었다. 일반적으로 PE와 PM물

질의 조성비에 따라서 최대 ME효과가 나타나는 것은 물질의 압전 및 자성특성, 소결조건에 따른 입자의 형태와 결합상태 그리고 기공 등에 영향이 크다. PE/PM물질이 혼합된 0-3 결합모드 구조에서 연구된 보고는 PM의 몰비가 0.1 - 0.2의 범위에서 최대 ME전압계수를 나타내었다 [4-7]. 본 연구에서도 $x=0.2$ 에서 ME전압계수는 14 mV/Oe cm를 보였는데, 0-3 결합모드에서는 비교적 큰 값에 속한다.

4. 결론

본 실험에서는 일반적인 고상반응법으로 $(1-x)[0.5\text{PZT}-0.25\text{PNN}-0.25\text{PZN}] - x[(\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 계 조성 ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)의 세라믹스를 만들고 유전/압전/자화특성과 자기전기적 [ME] 특성을 조사하였다. 소결된 시편을 XRD, SEM, EDX으로 분석 해본 결과 모든 시편이 압전물질과 자성물질의 고유 형태를 갖고 있으며, 압전물질의 입자가 자성물질의 입자보다 크음을 보였고 이것들의 결합된 모드가 0-3임을 확인하였다. x 의 값이 증가함에 따라서 도전도가 증가하고, 압전물질과 자성물질의 혼합체에서 나타나는 유전특성을 확인하였다. 페라이트의 량이 증가함 ($x=0.1, 0.2$)에 따라서 강유전곡선의 잔류분극은 $10.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 $8.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 감소한 반면에, 자화곡선의 포화자화는 3.67 emu/g 에서 7.6 emu/g 로 증가함을 보였고, 압전결합계수 (kp)는 0.44에서 0.29로 감소하였다. 페라이트물질이 많을수록 최대ME전압계수도 증가함과 동시에 최대ME전압계수를 나타내는 직류자계도 증가하였으며, 최대ME전압계수는 $x=0.2$ 의 조성에서 14 mV/Oe cm을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2009학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임 (PK-2009-11200).

REFERENCES

- [1] R. Grossinger, Giap V. Duong, and R. Sato-Turtelli, *J MAGN MAGN MATER.* 320, 1972-1977 (2008).

- [2] S Narendra Babu, K Srinivas, S V. Suryanarayana and T Bhimasankaram, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 165407(6pp) (2008).
- [3] Y. K. Fetisov, K. E. Kamentsev, and A. Y. Ostashchenko, *J MAGN MAGN MATER.* 272-276, 2064-2066 (2004).
- [4] Rashed Adnan Islam, Dwight Viehland, and Shashank Priya, *J. Mater Sci* **43**, 1497-1500 (2008).
- [5] C. M. Kanamadi, S. R. Kulkarni, B. K. Chougule, Jung Hyun Jeong, Byung Chun Choi, and Young Soo Kang, *J. Mater Sci; Mater Electron* **20**, 632-636 (2009).
- [6] B. K. Bammannavar, G. N. Chavan, L. R. Naik, and B. K. Chougule, *Mater. Chem. Phys.* **117**, 46-50 (2009).
- [7] Renbing Sun, Bijun Fang, Xinwei Dong, and Junming Liu, *J. Mater Sci* **44**, 5515-5523, (2009).
- [8] Jungho Ryu, Shashank Priya, Kenji Uchino, and Hyoun Ee Kim, *J ELECTROCERAM.* **8**, 107-119, (2002).
- [9] H. B. Kang, *Electrical and Electronic Engineering Material*, (Chung Moon Gak Press, 1986) pp. 470-540.
- [10] S. T. Chung, K. Nagata, and H. Igarashi, *Ferroelectrics*, Vol. 94, 243-247 (1989).
- [11] S. T. Chyng, S. H. Cho, and U. I. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 29, No. 3, 183-188, (1992).
- [12] S. Narendra Babu, A. Siddeshwar, K. Srinivas, S. V. Suryanarana, and T. Bhimasankaram, *J. Mater Sci* **44**, 3948-3951 (2009).
- [13] Y. J. Li, X. M. Chen, R. Z. Hou, and Y. H. Tang, *SOLID STATE COMMUN* **137**, 120-125 (2006).
- [14] Hsin-Kuang Liu, Jin. H. Huang, Chin-Wen Hsieh, and Hsin-Tsung Tu, *J. Mater Sci* **40**, 1979-1985 (2005).
- [15] S. D. Bhamre and P. A. Joy, *SENSER ACTUAT A-PHYS* **137**, 256-261 (2007).
- [16] J. X. Zhang and L. Q. Chen, *ACTA MATER* **53**, 2845-2855 (2005).
- [17] G. Srinivasan, V. M. Laetsin, R. Hayes, N. Puddubnaya, E. T. Rasmussen, and D. J. Fekel, *SOLID STATE COMMUN* **124**, 373-378 (2002).