

치환형 Ferrite (Fe-Al-Ga-Si)의 특성 연구

최승한[†]

대구한의대학교 한방의료공학과

A Study on the Properties of Substituted Ferrite (Fe-Al-Ga-Si)

Seung Han Choi[†]

Department of Oriental Biomedical Engineering, Daegu Haany University, Gyeongsan 712-715, Korea

(2011년 7월 17일 접수 : 2011년 7월 26일 최종수정 : 2011년 7월 27일 채택)

Abstract The crystal structure and magnetic properties of a new solid solution type ferrite $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ were investigated using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The results of the X-ray diffraction pattern indicated that the crystal structure of the sample appears to be a cubic spinel type structure. The lattice constant ($a = 8.317 \text{ \AA}$) decreases slightly with the substitution of Ga_2O_3 even though the ionic radii of the Ga ions are larger than that of the Al ions. The results can be attributed to a higher degree of covalency in the Ga-O bonds than in the Al-O and Fe-O bonds, which can also be explained using the observed Mössbauer parameters, which are the magnetic hyperfine field, isomer shift, and quadrupole splitting. The drastic change in the magnetic structure according to the Ga ion substitution in the $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{4-x}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x\text{SiO}$ system and the low temperature variation have been studied through a Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectrum at room temperature shows the superpositions of two Zeeman patterns and a strong doublet. It shows significant departures from the prototypical ferrite and is comparable with the diluted ferrite. The doublet of spectrum at room temperature appears to originate from superparamagnetic clusters and also the asymmetry of the doublet appears to be caused by the preferred orientation of the crystallites. The Mössbauer spectra below room temperature show various complicated patterns, which can be explained by the freezing of the superparamagnetic clusters. On cooling, the magnetic states of the sample were various and multi critical.

Key words nonstoichiometric ferrite, superparamagnetic clusters, Zeeman pattern, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction.

1. 서 론

의료기기의 대부분을 차지하는 전기·전자기기의 기능을 향상시키고 소형 및 박형화에 크게 기여하는 자성재료가 ferrite 이다. 산화철(Fe_2O_3)을 주성분으로 준강자성(ferrimagnetism)을 갖는 세라믹을 총칭하는 ferrite는 금속계 자성재료와는 달리 저항치가 높아 전류가 잘 흐르기 어려우므로 특히 고주파 이용의 기기에 적합한 자성재료이다. 최근에는 하이브리드 자동차의 배터리 전압변환기 등에도 크게 기여하여 그 중요성이 부각되고 있다. 자기적 특성으로 ferrite를 구분하면 소프트 ferrite와 하드 ferrite로 나누어지며 강자성체와 매우 유사한 점을 가지나 여러 가지 특성에서 강자성체¹⁾와는 전혀 다른 자기구조(magnetic structure)를 갖는 물질이다. ferrite는 이온화합물이며 미량의 첨가물에 의해 다종다양한 특성을 갖는 재료가 생성되며, 이

들의 자기적 성질은²⁾ 내부에 포함된 자성이온의 종류와 분포성향 및 제작과정에 의해 매우 다양한 특성^{3,4)}이 나타나므로 치환형 ferrite⁵⁾에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.

ferrite내의 금속 이온들은 결정학적으로 사면체 자리(tetrahedral site, A-site)와 팔면체 자리(octahedral site, B-site)에 점유되며 각 위치에 점유된 금속이온들의 양과 종류에 따라 ferrite를 분류한다. 전형적인 ferrite는 양이온과 음이온의 비가 3:4이나 특수한 물성을 얻기 위해 비화학량론적(nonstoichiometric)^{6,7)}형태의 ferrite가 제조되어 연구되고 있으나 소수에 불과한 실정이다.

본 연구의 대상인 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ 는 양이온과 음이온의 비가 2.714:4인 비화학량론적 혼합형 ferrite의 특성을 갖는 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{4-x}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x\text{SiO}$ 계⁸⁾에서 (Al_2O_3) 을 (Ga_2O_3) 로 일부 치환한 새로운 종류의 고용체형 ferrite이다. 이것은 자기적 특성의 관점에서는 단거리질서(short range order)가 예상되나 많은 양의 빈자리를 포함하고 있음에도 불구하고 실온에서 전혀 새로운

[†]Corresponding author
E-Mail : ccshh@dhu.ac.kr (S. H. Choi)

종류의 ferrite의 특성을 보인다. 그러므로 온도 변화에 따른 자기적 상태가 고전적인 특성 외에 비 자성 이온으로 충분히 희석된 계(diluted system)에서 나타나는 국소적으로 경사진 스핀(local canted spin) 상태, spin glass 및 semi spin glass와 같은 다양한 자기적 질서^{9,10}를 보일 것으로 예상된다.

본 연구에서는 새로운 ferrite의 발견과 자성재료로서의 온도의존성 및 사용조건을 알아내기 위하여 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ 의 결정학적 구조 및 온도변화에 따른 자기적 구조와 특성을 연구하였다. 특히 결합상태 및 결정구조의 변화, 온도 의존도에 따른 초미세자기장(magnetic hyperfine field), 자기구조의 상전이, 자기적 상호작용 특성의 변화 등을 중점적으로 고려하여 조사 되었다.

2. 실험 방법

시료는 원소의 직접합성법으로 제조하였다. 99.99% 이상의 분말 형태의 고 순도 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO 를 사용하여 건조기에서 150°C 로 5시간 동안 가열 하여 습기를 제거한 후 마노(agate) mortar를 이용해 충분히 혼합하였다. 또한 반응 율을 높이기 위해 유압 프레스를 이용해서 11 ton/cm^2 로 10분간 압착하여 pellet 형태로 만든 후 진공(10^{-4} torr 이상)상태를 유지하면서 석영 앰플 내에 봉입 하였다. 이 과정에서 석영관 속으로의 불순물의 유입을 철저히 차단한 후 이것을 전기로 내에서 1100°C 로 48시간 동안 1차 열처리하여 액체 질소 내에서 급냉(quenching)시켜 1차 시료를 만들었다. 1차 시료를 다시 마노 mortar를 사용해서 미세분말로 만든 후 균질성을 높이기 위해 위의 열처리 과정을 2회 반복하여 최종시료를 얻었다. 이렇게 제조된 시료는 다시 곱게 분말형태로 미세화 하여 X-선 회절 및 Mössbauer 분광실험에 사용하였다. 본 실험에 사용한 X-선 회절기는 Geiger-flex M-3A이며 Mössbauer 분광기는 전기 역학적 등가속도형인 미국 ASA (Austin Science Associates Inc.)의 S-600, A-1 model이다. 또한 X-선원(source)은 $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$)이며 Fe filter를 사용하고, γ -선원은 10mCi 의 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 가 이용 되었다. 한편 Mössbauer 저온실험은 APD cryogenics Inc.의 HC-2D Helium compressor를 갖는 CS-202 displx 장치를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 X-선 회절실험의 결과이며 일부 회절선은 전형적인 cubic spinel 구조에서 벗어나는 peak이 나타나지만 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{4-x}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x\text{SiO}$ 계에서 (Al_2O_3) 을 (Ga_2O_3) 로

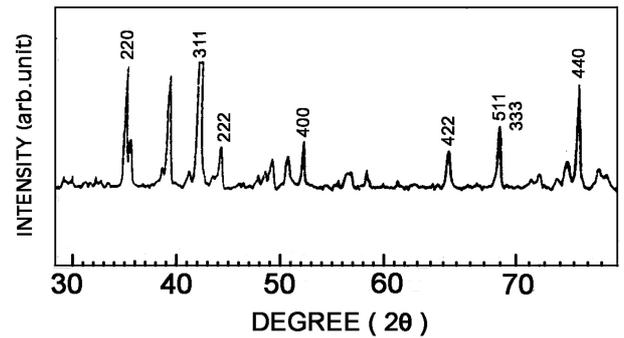


Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ at room temperature.

치환하기 전과 동일한 cubic spinel type 구조를 보인다. 그러나 격자상수(lattice constant, a)는 $a = 8.317 \text{ \AA}$ 로서 치환에 의해 미소하게 감소되어 나타났다. 이것은 Ga 이온의 반경(62pm)이 Al 이온의 반경(50pm)보다 다소 크에 도 불구하고 나타난 격자상수의 감소 변화인데, Fe-O와 Al-O의 결합에 비해 Ga-O의 결합의 공유결합성이 치환에 의해 다소 증가되어 격자 간격이 더욱 줄어든 것으로 볼 수 있다. 즉 Ga 이온이 Al 이온에 비해 공유결합성이 더 강하다는 특성과 전기음성도(electronegativity)를 고려해 볼 때 Ga 이온(1.8)의 전기음성도가 Al 이온(1.6)보다 크다는 사실이 이를 뒷받침 해준다고 할 수 있겠다. 전기음성도는 분자 내에 있는 원자가 그 원자의 결합에 관여하고 있는 전자를 끌어당기는 정도를 나타내는 척도로서 전자를 끌어당길 수 있는 능력의 비교측정치이기 때문이다.

Fig. 2는 Mössbauer 분광법에 의해 실온 및 저온으로의 온도변화에 의해 측정된 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ 에 대한 Mössbauer 스펙트럼이다. 실온에서는 Zeeman pattern 인 6중선(sextet)과 매우 뚜렷한 중앙의 이중선(doublet)이 중첩된 스펙트럼 형태를 보이며 저온으로의 온도변화에 의해 중앙 이중선이 200K에서 갑자기 사라지는 결과를 보이고 있다. 실온스펙트럼의 중요한 특징은 Ga 이온의 치환에 의해 이례적으로 강한 세기의 중앙 이중선이 출현되었고 팔면체자리(B-site) 스펙트럼에 대한 사면체 자리(A-site) 스펙트럼의 면적 비는 감소하였다는 것이다. 이러한 사실은 Ga 치환에 따라 A-site의 intensity는 감소하고 그에 반하여 B-site intensity는 증가하므로 Ga 이온이 A-site에 위치함을 알 수 있다. 이것은 본 시료의 물성에 많은 변화가 있었음을 의미하며 비 자성 Ga 이온의 치환 효과에 의해 자기적으로 정렬된 영역이 상당히 줄어들었음을 나타내는 결과라고 할 수 있다.

실온 스펙트럼에서 두드러지게 나타난 중앙 이중선의 근원은 치환 효과⁹ 및 온도변화에 대한 의존성¹⁰을 고려해 볼 때 준강자성 matrix로부터 자기적으로 고립된 superparamagnetic cluster의 생성¹¹에 의한 것으로 분석 된다.

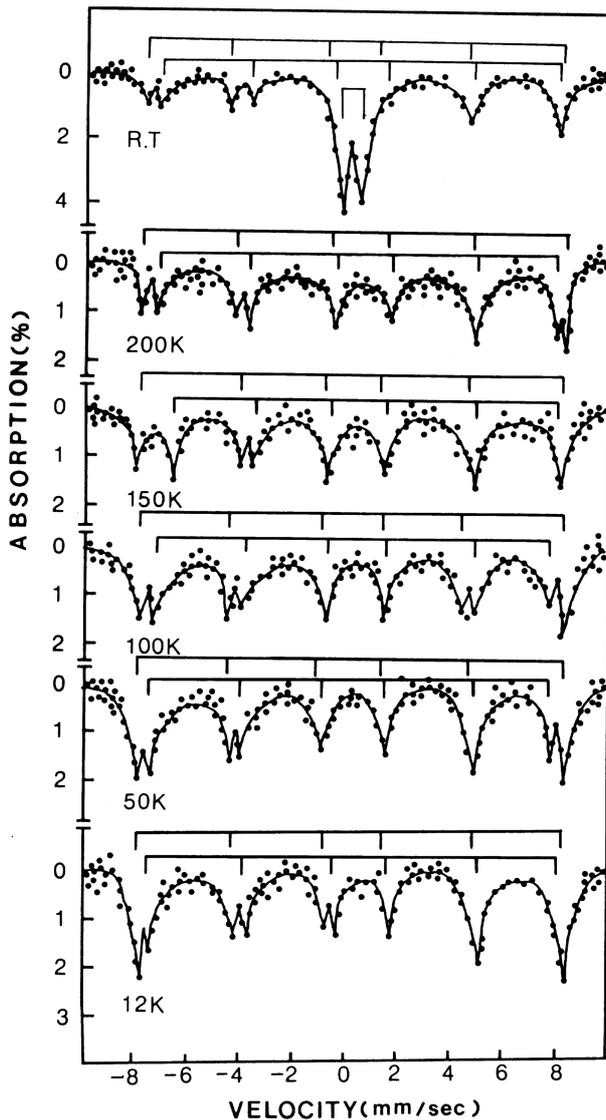


Fig. 2. The Mössbauer spectra of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ by low-temperature variation.

그러한 결과로서 자기 linkage의 일부가 끊어지고 A-site 와 B-site에 의한 두 개의 Zeeman pattern과 강한 중앙 이중선이 중첩된 스펙트럼의 형상이 나타난 것으로 보인다.

Table 1의 실온에서의 Mössbauer parameter는 Lorentzian 함수를 모함수로 하여 최소자승법에 의해 컴퓨터 fitting하여 얻어진 것이며 이성질체 이동(isomer shift; 이하 IS), 사중극자 분열(quadrupole splitting; 이하 QS), 초미세자기장(magnetic hyperfine field; 이하 MHF) 및 선폭(line width)

을 나타내고 있다.

Table 1의 IS값은 자연철에 대한 상대 값으로 구해졌으며 분석 결과 시료내 철(Fe)의 전하상태는 +3가임을 알 수 있었다. 일반적으로 IS값은 source와 흡수체 원자내의 여러 궤도 전자의 분포특성에 좌우되며 원자의 체적변화와 결합구조 즉, 전자밀도로 설명 할 수 있다. 실온에서 B-site의 IS값이 A-site의 것보다 매우 크게 나타난 결과는 B-site에 점유된 이온이 갖는 공유결합성 효과가 비교적 작고 $\text{Fe}_B^{3+}-\text{O}^{2-}$ 의 결합거리가 크다는 사실을 말해 준다. 자리선호도를 고려할 때 B-site를 선호하는 Al^{3+} 이온의 역할은 비교적 낮은 정도의 공유결합을 형성하고 상대적으로 Ga-O bond의 공유결합성이 다소 높을 것으로 추정되며 이러한 결과는 초미세자기장의 변화가 A-site에서 더욱 민감하게 나타난다는 사실과 일관 되게 설명되어진다.

Table 1의 QS값은 A-site, B-site에서 모두 영에 가까운 값으로 나타났다. 이것은 Fe 자리의 국소 대칭성(local symmetry)이 높아 Zeeman pattern에서 특별한 사중극자 분열을 야기 시키지 못한 것으로 볼 수 있다. 핵전하는 들뜬 상태의 차이에 의해 약간 일그러진 모양을 가지며 그 정도는 핵 사중극자 모멘트(nuclear quadrupole moment)로 주어진다. 또한 핵주위의 전하분포가 입방대칭이 아닌 경우에는 핵 사중극자의 방향에 따라 에너지 준위가 달라진다. 이 전기 사중극자 모멘트는 전기장 기울기(electric field gradient)와 상호작용을 하여 전기사중극자 분열을 일으킨다. QS값은 전기장 기울기의 영향을 크게 받으며 화학적 무질서로 인해 다양한 크기, 방향, 부호, 비대칭의 전기장 기울기를 형성한다는 점을 감안하여 분석해 보면 본 시료는 A-site와 B-site 모두 화학적 무질서(chemical disorder)의 정도는 작은 것으로 보여진다. 만약 유사하지 않은 전하상태가 무작위로 분포되어 나타나는 화학적 무질서에 의해 사중극자 분열 값이 영에 가깝게 나왔다면 각 Zeeman pattern의 선폭이 상당히 넓은 스펙트럼을 보여야 하지만 본 시료의 경우는 이에 해당되지 않는다. 한편 Ga 이온의 자리 선호도를 고려할 때 A-site의 비대칭성이 증가 될 것으로 예상 되었으나 A-site의 QS값이 B-site의 값보다 작게 나타났다. 이러한 결과는 A-site의 Ga 이온이 상당수의 superparamagnetic cluster 형성에 참여하고 준강자성 matrix에 크게 영향을 주지 못하여 B-site의 값이 다소 크게 나타난 결과라고 할 수 있겠다.

온도 변화에 따른 자기구조의 변화는 Fig. 2에 나타난 바

Table 1. The Mössbauer parameters of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}-\text{SiO}$ at room temperature.

spectrum	magnetic hyperfine field (KOe)	isomer shift (mm/s)	quadrupole splitting (mm/s)	line width (mm/s)
A-site	480.64	0.0379	0.0030	
B-site	441.83	0.4331	0.0152	0.2532
doublet	-	0.0838	0.6820	

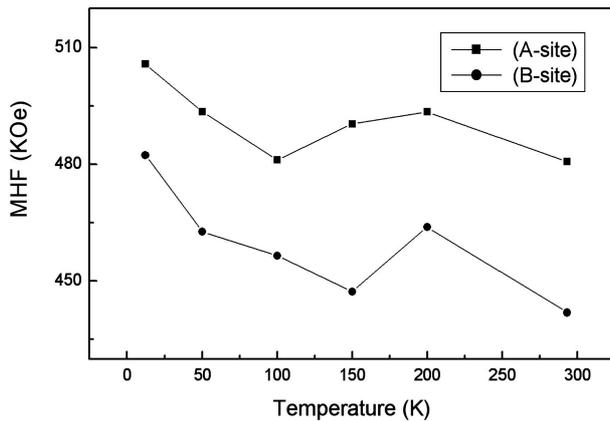


Fig. 3. The magnetic hyperfine fields of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}\text{-SiO}$ by low-temperature variation.

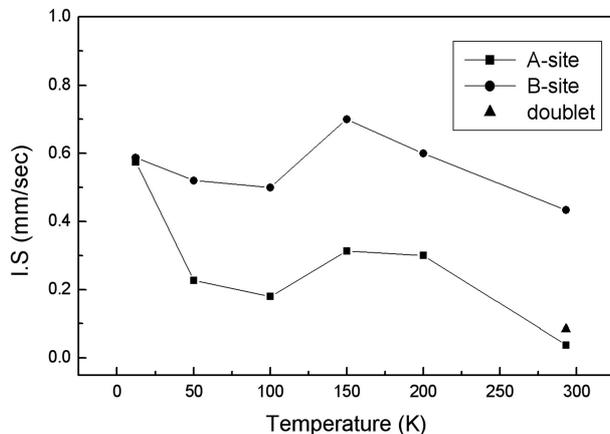


Fig. 4. The isomer shift values of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}\text{-SiO}$ by low-temperature variation.

와 같이 온도 감소에 따라 선형의 변화가 매우 극적으로 변화되어 나타난다는 점에서 추론할 수 있다. 이러한 변화는 superparamagnetic cluster들이 freezing¹²⁻¹⁴⁾ 되면서 나타나는 결과이며 매우 다양하고 복잡한 거동을 보인다. 가장 주목할 만한 특징은 실온과 200K 사이 온도구간에서 이중선은 사라지며 자기적 상태가 초상자성 상태에서 완화된 자기 상태로 자기적 상전이 현상을 보인다는 점이다. cluster 간의 상호작용이 열에너지에 비유될 때 자기 점성도(magnetic viscosity)가 급격히 증가되며 이로 인해 클러스터들이 freezing되어 특정한 질서를 갖게 된다. 이러한 과정은 어떤 의미로는 spin glass freezing^{15,16)}과 많은 유사성을 갖는다고 할 수 있다.

초미세자기장(MHF)의 변화는 Fig. 3에 나타난 것처럼 치환효과로 인해 전체적으로 B-site가 A-site의 변화를 보다 급격하게 나타냈고 특정온도에서 상당히 크게 변화함을 알 수 있다. 이러한 결과는 IS (Fig. 4)와 QS (Fig. 5) 값에서도 부분적으로 관측할 수 있으며 동일한 자기적 상태에서 일어나는 온도의존성을 찾을 수가 없다. 이러한 사

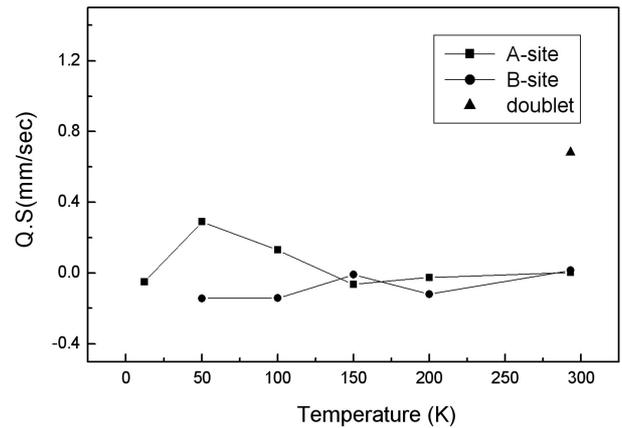


Fig. 5. The quadrupole splitting values of $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}\text{-SiO}$ by low-temperature variation.

실들을 종합적으로 고려하면 저온에서의 본 시료의 자기적 상태는 온도 영역에 따라 서로 다르게 나타나는 것으로 간주 해야만 한다. 따라서 실온 이하에서의 본 시료의 자기구조는 frozen spin들과 frozen cluster들의 혼합^{17,18)}으로 생각되며 그들은 스스로 또는 서로 자기적 상호작용이 이루어지는 것으로 생각된다. 그러한 결과로서 200K 부근에서 복잡한 자기 구조를 보이는 넓고 완화된 Mössbauer 스펙트럼들이 나타나며 이러한 자기구조 상태는 50K 온도 영역까지 유지된다. 그러나 50K 이하에서는 매우 뚜렷한 두 개의 Zeeman pattern을 나타내어 또 다른 자기구조로 전이되었을 가능성을 보여 주고 있다.

Mössbauer 분광법에 의한 저온으로의 온도변화에 따른 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}\text{-SiO}$ 의 자기적 상태는 온도구간에 따라 자기구조 전이현상이 뚜렷이 나타나는 스펙트럼상의 형태 변화를 보이며 다음과 같이 변화 되어 간다는 결론을 내릴 수 있겠다. 즉, 실온에서는 초상자성특성을 보이다가 온도 감소에 따라 50K 까지는 매우 복잡한 자기적 구조 상태인 frozen spin과 cluster의 혼합구조로 변화되며 50K 이하에서는 국소적으로 경사진 스핀(local canted spin)구조로 전이되어 가며 감온 센서와 같은 자성 재료로서의 가능성을 보이는 새로운 종류의 비화학량론적 치환형 ferrite라고 말할 수 있겠다.

4. 결 론

다량의 양이온 빈자리가 포함되도록 제조된 비화학량론적 치환형 ferrite $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{3.4}-(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.6}\text{-SiO}$ 에 대한 결정구조 및 자기적 특성을 X-선 회절법 및 Mössbauer 분광법을 이용해 조사 하였다. X-선 회절실험의 결과 일부 회절선이 전형적인 cubic spinel 구조에서 벗어나는 peak으로 나타나지만 결정구조는 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5(\text{Al}_2\text{O}_3)_{4-x}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x\text{SiO}$ 계에서 (Al_2O_3) 을 (Ga_2O_3) 로 치환하기 전과 동일한 cubic

spinel type 구조를 가지며 격자상수는 $a = 8.317 \text{ \AA}$ 으로서 치환에 의해 미소하게 감소되어 나타났다. 이것은 Fe-O와 Al-O의 결합에 비해 Ga-O의 결합의 공유결합성이 치환에 의해 다소 증가되어 격자 간격이 더욱 줄어든 것으로 볼 수 있다.

실온에서 강하게 나타난 Mössbauer 스펙트럼의 중앙 이중선의 근원은 치환효과 및 온도의존성을 고려해 볼 때 준강자성 matrix로부터 자기적으로 고립된 superparamagnetic cluster의 생성에 의한 것으로 보인다. 그 결과로서 자기 linkage의 일부가 끊어지고 A-site와 B-site에 의한 두 개의 Zeeman pattern과 중앙의 이중선이 중첩되어 나타난다.

다양한 자기적 구조의 변화와 자기적 특성을 규명하기 위해 실온 및 저온으로의 온도 변화에 의해 측정된 Mössbauer parameter를 분석한 결과 실온에서는 초상자성 특성을 보이며, 실온 이하의 저온영역에서는 superparamagnetic cluster의 배열이 freezing 되면서 온도 구간에 따라 다양한 자기적 구조 및 특성을 나타낸다. 즉 온도 감소에 따라 50K까지는 매우 복잡한 자기적 구조 상태인 frozen spin과 cluster의 혼합구조로 변화되며 50K 이하에서는 국소적으로 경사진 스핀(local canted spin)구조로 전이되어 가며 기존의 ferrite가 갖는 특성과는 매우 다른 새로운 종류의 비화학량론적 치환형 ferrite의 특성을 보인다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 대구한의대학교 기린연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Krupicka and P. Novak, Ferromagnetic Material - Vol. 3, p. 189-304, ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland publishing

- Co., Amsterdam, Holland (1982). doi:10.1016/S1574-9304(05)80090-2.
2. Alex Goldman, Modern Ferrite Technology, p88, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1990).
3. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, p181-182, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, USA (1972).
4. A. Navrotsky and O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**(11), 2701 (1967).
5. S. H. Choi, Y. B. Lee, Kor. J. Mater. Res., **13**(1), 48 (2003). (in Korean)
6. O. T. Sørensen, Nonstoichiometric Oxides, p. 60, Academic Press, New York, USA (1981).
7. C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, p. 208-263, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK (1986).
8. S. H. Choi, Kor. J. Mater. Res., **9**(7), 701 (1999).
9. D. Fiorani, S. Viticoli, J. L. Dormann, J. L. Tholence and A. P. Murani, Phys. Rev. B, **30**(5), 2776 (1984).
10. J. M. Daniels and A. Rosencwaig, Can. J. Phys., **48**(4), 381 (1970).
11. Y. Ishikawa, J. Appl. Phys., **35**(3), 1054 (1964).
12. A. Saifi, J. L. Dormann, D. Fiorani, P. Renaudin and J. Jove, J. Phys. C Solid State Phys., **21**(30), 5295 (1988).
13. K. Muraleedharan, J. K. Srivastava, V. R. Marathe, R. Vijayaraghavan, J. A. Kulkarni and V. S. Darsane, Solid State Comm., **55**(4), 363 (1985).
14. J. Hammann, D. Fiorani, M. El. Yamani and J. L. Dormann, J. Phys. C Solid State Phys., **19**(33), 6635 (1986).
15. A. Khater, J. Ferre and P. Meyer, J. Phys. C Solid State Phys., **20**(12), 1857 (1987).
16. J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, J. Phys. C Solid State Phys., **21**(10), 2015 (1988).
17. J. K. Srivastava and G. Jehanno, J. Phys. Soc. Jpn., **56**(3), 1252 (1987).
18. I. S. Lyubutin, T. V. Dmitrieva and R. I. Chalabov, Hyperfine Interact., **59**(3), 329 (1990).