

PENGARUH pH TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN SIFAT MAGNET BARIUM HEKSAFERRIT

Didin S. Winatapura¹, Deswitan¹, M. Toifur² dan Ridwan¹

¹Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15313, Tangerang Selatan

²Jurusan Fisika, FMIPA-Universitas Ahmad Dahlan
Jl. Kapas 9, Semaki, Umbul Harjo, Yogyakarta 55166
e-mail: didinsw@batan.go.id

Diterima: 26 Juni 2012

Diperbaiki: 11 Januari 2013

Disetujui: 14 Februari 2013

ABSTRAK

PENGARUH pH TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN SIFAT MAGNET BARIUM HEKSAFERRIT. Bahan magnet BaO.6Fe₂O₃ telah berhasil disintesis dengan metode Ko-presipitasi dari prekursor dengan pH = 9 dan pH = 12. Karakterisasi bahan dilakukan menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA)/Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Scanning Electron Microscope (SEM) dan Transmission Electron Microscope (TEM). Hasil pengukuran sifat magnetik menggunakan VSM menunjukkan bahwa BaO.6Fe₂O₃ hasil sintering pada suhu 800 °C dari prekursor dengan pH = 12 mempunyai nilai koersivitas magnet tertinggi, H_{ci} = 5,6 kOe. Koersivitas magnet ini disebabkan ukuran kristalit sangat halus mendekati domain tunggal. Hal ini didukung oleh hasil pengamatan SEM dan TEM yang menunjukkan bahwa ukuran partikel BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor dengan pH = 12 sekitar 50 nm hingga 150 nm setelah melalui proses sintering pada suhu 800 °C. Dengan demikian bahan BaO.6Fe₂O₃ yang diperoleh dari percobaan ini dapat digolongkan sebagai magnet heksaferrit berenergi tinggi yang berpotensi untuk dapat digunakan sebagai bahan komponen pembangkit energi.

Kata kunci: Ko-presipitasi, Magnet, BaO.6Fe₂O₃, Koersivitas

ABSTRACT

EFFECT OF pH ON THE MAGNETIC AND MICROSTRUCTURE PROPERTIES OF THE BARIUM HEXAFERRITE. BaO.6Fe₂O₃ magnet materials have been successfully synthesized by co-precipitation method from the precursor solution with pH = 9 and pH = 12. The characterization was done by means of X-Ray Diffractometer (XRD), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Differential Thermal Analyses (DTA)/Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM). The results of magnetic properties measurement using VSM showed that sintered BaO.6Fe₂O₃ at 800 °C from precursor with pH = 12 has highest magnetic coercivity H_{ci} = 5.6 kOe. High magnetic coercivity is likely due to the very fine crystallites size approach single-domain. This is supported by SEM and TEM observations show that the length of the BaO.6Fe₂O₃ particle size is about 50-150 nm after sintering process at 800 °C. Thus BaO.6Fe₂O₃ materials obtained from this activity can be classified as the high-energy magnet hexaferrite which has a great potential to be used as a component of energy generation.

Keywords: Co-precipitation, Magnetic, BaO.6Fe₂O₃, Coercivity

PENDAHULUAN

Kemajuan riset yang pesat di bidang *hard magnetic* telah tumbuh dalam lima puluh tahun terakhir ini. Pemahaman fenomena fisik yang bertanggung jawab atas sifat *hard magnetic* telah menghasilkan penemuan jenis-jenis *hard magnetic* baru yang berbasis pada senyawa logam transisi-tanah jarang. Pencarian untuk *hard magnetic* baru dengan sifat

unggul tersebut berfokus pada materi dengan nilai-nilai suhu *Curie*, saturasi magnetik dan gaya koersif yang tinggi [1-3].

Bahan *hard magnetic* yang juga dikenal sebagai magnet permanen, digunakan untuk menghasilkan medan magnet yang kuat. Magnet permanen dipersyaratkan memiliki nilai koersivitas (H_c) dan saturasi

(σ) tinggi. Koersivitas magnet yang sangat tinggi disebabkan ukuran kristalit sangat halus mendekati *domain* tunggal, yang didukung oleh bentuk kurva awal magnetisasi yang mencirikan bahan terbentuk oleh kristalit dengan *domain* tunggal. Oleh karena itu, dalam bahan *hard magnetic*, *magnetic anisotropy* dan beberapa sifat-sifat magnet lainnya seperti koersivitas, magnetisasi dan *Rectangular hysteresis loop* dipersyaratkan memiliki nilai tinggi [4,5].

Bahan *hard magnetic* yang diteliti dalam percobaan ini adalah magnet heksaferit tipe-M. Bahan heksaferit tipe-M dengan rumus kimia $MFeO.6Fe_2O_3$ (M = Barium (Ba), Stronsium (Sr), dan Lead (Pb)) telah dikenal sebagai bahan magnet permanen, yang secara luas telah digunakan baik dalam industri untuk pembuatan penyimpan data komputer, magnet kerapatan tinggi, perekaman magnet optik, fluidda magnet, divais gelombang mikro dalam industri rumah tangga dan perkantoran seperti untuk motor penggerak *sliding door*, pada bagian pintu lemari pendingin, peralatan perkantoran seperti komponen komputer, *printer* dan *photocopy* [6-9]. Disamping itu, bahan heksaferit mempunyai sifat kimia yang sangat stabil, kekuatan mekanik yang baik dan digolongkan dalam magnet kuat yang ditunjukkan oleh anisotropi yang tinggi serta mempunyai koersivitas dan saturasi magnet yang tinggi [10].

Melalui metode kimia basah diharapkan dapat diperoleh ukuran serbuk prekursor magnet yang homogen, halus dan dengan kemurnian yang tinggi. Homogenitas, ukuran serbuk yang halus dan dengan kemurnian tinggi memungkinkan untuk dilakukan proses pengontrolan pertumbuhan kristalit fasa heksaferit, sehingga diperoleh sifat magnet bahan yang optimal [9,10]. Sifat magnet heksaferit yang dihasilkan dengan metode reaksi larutan padat (*solid state reaction*) dari campuran stoikiometrik bahan Barium karbonat ($BaCO_3$) dan α -besi oksida ($\alpha-Fe_2O_3$) membutuhkan proses kalsinasi pada suhu tinggi (1.000 °C hingga 1.200 °C). Suhu kalsinasi yang tinggi mendorong terjadinya pertumbuhan butir, sehingga sifat-sifat magnet bahan yang tinggi seringkali kurang optimum [11].

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil disintesis bahan magnet $SrO.6Fe_2O_3$ dengan metode kimia basah menggunakan larutan pengendap TetraMetil-Ammonium Hidroksida (TMOH). Sifat magnetik yang diukur menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) menunjukkan bahan $SrO.6Fe_2O_3$ hasil *sintering* pada suhu 800 °C mempunyai nilai koersivitas magnet intrinsik yang tinggi sebesar $H_{ci} = 6,0$ kOe dan saturasi magnetisasi hasil perhitungan menggunakan pendekatan metode *Jiles-Atherton* (J-A) diperoleh $\delta_s = 132$ emu/g [12]. Nilai H_{ci} yang tinggi pada bahan magnet heksaferit sangat berpotensi untuk dapat digunakan sebagai bahan komponen pembangkit energi. Dalam penelitian perubahan sifat magnetik dan strukturmikro

bahan heksaferit $BaO.6Fe_2O_3$ hasil proses sintesis dengan pH larutan prekursor yang berbeda akan diamati.

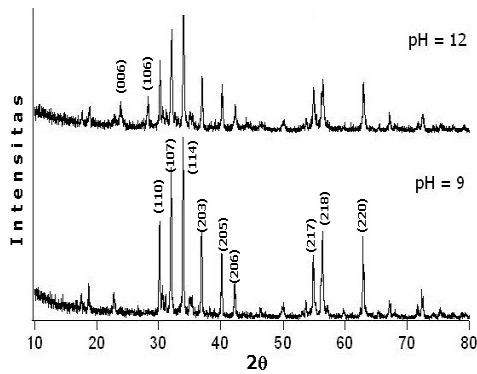
METODE PERCOBAAN

Proses pembentukan prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ diawali dengan mencampurkan bahan-bahan baku $Ba(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ berkualitas tinggi, dengan perbandingan komposisi berat $Fe^{3+} : Ba^{2+}$ sebesar 10 : 1,1 gram dan dilarutkan dalam 40 mL air deionisasi. Proporsi Ba^{2+} sengaja dilebihkan 0,1 gram, karena faktor kelarutan ion Ba^{2+} di dalam senyawa rendah dan untuk menjaga jumlah Ba di dalam sistem larutan tetap proporsional setelah proses pencucian. Proses pengendapan prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ dilakukan dengan metode *co-precipitation* menggunakan larutan NaOH 1-M sebagai larutan pengendap. Titrasi larutan NaOH kedalam larutan prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ diatur dengan laju 10mL/menit sambil diaduk dan dialiri udara. Titrasi dihentikan sampai pH akhir larutan prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ mencapai pH = 9 dan pH = 12 namun larutan prekursor terus diaduk selama 3 jam dan kemudian disimpan pada suhu kamar selama 24 jam.

Proses pemisahan dan pencucian prekursor $BaO.6Fe_2O_3$ dilakukan dengan mesin *centrifuge* di dalam larutan HNO_3 0,01M sampai larutan prekursor mendekati pH normal dan kemudian dikeringkan di dalam *oven* pada suhu 100 °C. Prekursor selanjutnya digerus dengan *mortar agate* dan dicetak berbentuk *bulk* menggunakan *dies* berukuran diameter 1cm dan tebal 2 mm dengan tekanan 3.000 Psi. Proses *sintering* untuk pembentukan fasa $BaO.6Fe_2O_3$ dilakukan pada beberapa variasi suhu 800 °C, 900 °C dan 1.000 °C selama 5(lima) jam dalam lingkungan atmosfer udara. Dari preparasi ini diperoleh 6 buah sampel, untuk prekursor pH = 9 adalah B9 = 8, B9-9, B-910 dan untuk pH=12 adalah B12-8, B12-9 dan B12-10.

Pengujian sampel heksaferit dilakukan dengan beberapa peralatan yang terdapat di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir- Batan. Identifikasi fasa dilakukan dengan teknik XRD (Philips PW 1710), dengan *Cu-K α* sebagai target, sifat magnetik bahan dalam bentuk serbuk diukur menggunakan VSM, Oxford 1,2T dan transisi suhu dari prekursor ke heksaferit diukur dengan *Differential Thermal Analysis* (DTA)/*Thermo Gravimetric Analysis* (TGA). Morfologi permukaan heksaferit diamati dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM), sedang strukturmikro diamati menggunakan *Transmission Electron Microscope* (TEM), JEOL JEM 1400) yang terdapat di Jurusan Kimia-MIPA, UGM.

Ukuran partikel rata-rata (*D*) $BaO.6Fe_2O_3$ dapat ditentukan dengan pendekatan formula *Scherrer* dari Persamaan (1):



Gambar 1. Pola difraksi Sinar-X dari serbuk BaO.6Fe₂O₃ hasil presipitasi dari prekursor (a). pH = 9 dan (b). pH = 12 menggunakan larutan NaOH 1-M, setelah proses pemanasan 800 °C selama 5 jam.

$$D = 0,89\lambda / \beta \cos\theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

- $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} \text{ (Cu K}\alpha\text{)}$
- $\beta = FWHM \text{ pada sudut difraksi } \theta [13]$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola X-Ray Diffractometer (XRD) bahan barium heksaferit setelah proses pemanasan pada 800 °C selama 5 jam hasil presipitasi larutan prekursor pH = 9 dan pH = 12 diperlihatkan pada Gambar 1.

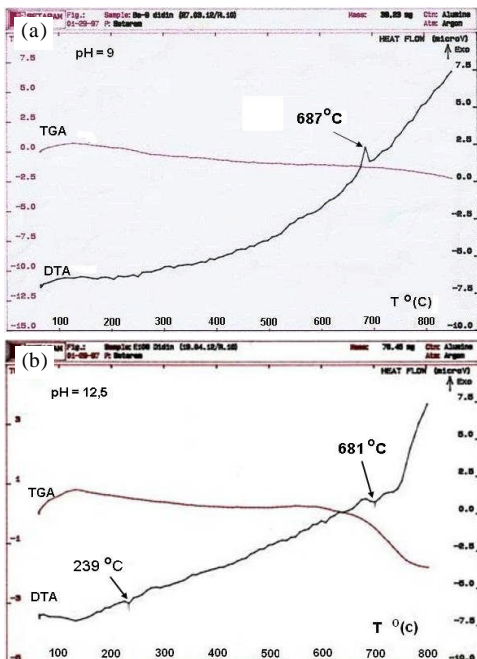
Dari Gambar 1 tampak bahwa kedua fasa heksaferit telah terbentuk dengan sempurna, yang diperlihatkan oleh puncak difraksi yang

tajam. Berdasarkan pada pola XRD Gambar 1, terlihat jelas bahwa tinggi puncak difraksi heksaferit dari prekursor pH = 9 (Gambar 1(a)) memiliki intensitas lebih tinggi dengan lebar puncak difraksi relatif lebih sempit dibandingkan dengan prekursor heksaferit pH = 12 (Gambar 1(b)). Ini menunjukkan bahwa fasa dan ukuran partikel heksaferit yang terbentuk memiliki perbedaan yang cukup signifikan.

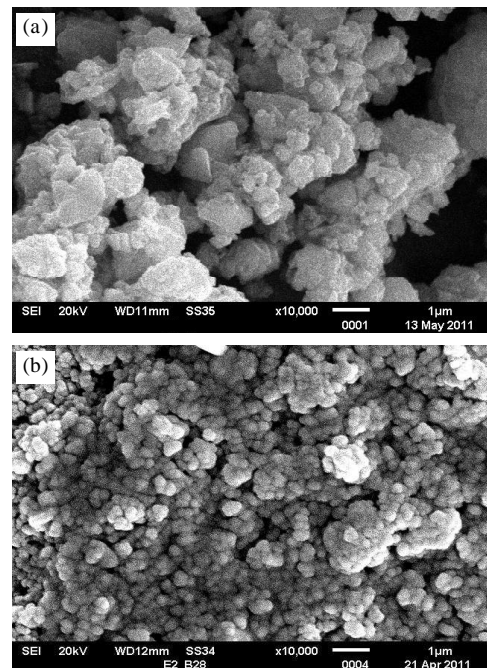
Hal ini didukung oleh hasil perhitungan ukuran partikel/kristalit melalui estimasi formula Scherrer dari Persamaan (1), yang dihitung dari puncak difraksi (200). Berdasarkan hasil perhitungan formula Scherrer tersebut diperoleh ukuran kristalit heksaferit rata-rata, $D_{pH=9} = 556 \text{ nm}$ dan $D_{pH=12} = 394 \text{ nm}$ berturut-turut untuk heksaferit dari prekursor pH = 9 dan pH = 12. Hasil perhitungan ini memperlihatkan bahwa lebar puncak difraksi yang relatif sempit menunjukkan ukuran kristalit bahan yang relatif besar.

Untuk menentukan suhu transisi dari partikel prekursor ke fasa barium heksaferit dan stabilitas termalnya, dalam percobaan ini juga dilakukan pengukuran dengan Differential Thermal Analysis (DTA)/Thermo Gravimetric Analysis (TGA), seperti diperlihatkan pada Gambar 2. Kurva DTA/TGA dari prekursor pH = 9 memperlihatkan puncak eksotermik pada 700 °C (Gambar 2(a)) dan plot TGA menunjukkan sedikit mass loses pada 700 °C. Puncak eksotermik ini mengindikasikan terjadinya proses transisi fasa dari prekursor ke fasa barium heksaferit.

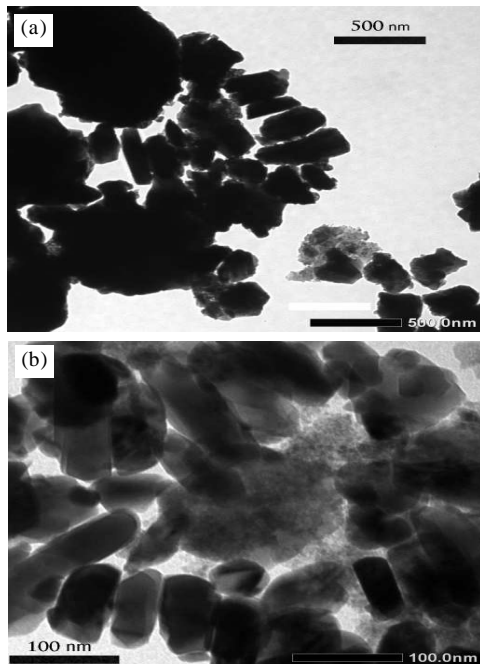
Sementara kurva DTA/TGA dari prekursor pH = 12 menghasilkan dua puncak endotermik pada 239 °C dan pada 681 °C, seperti ditunjukkan pada



Gambar 2. Kurva Differential Thermal Analyses dan Thermogravimetric Analyses dari prekursor heksaferit (a). pH = 9 dan (b). pH=12 hasil sintesis dengan metode ko-presipitasi menggunakan larutan pengendap NaOH 1M.



Gambar 3. Foto SEM dari morfologi partikel BaO.6Fe₂O₃ hasil proses sintesis dengan metode ko-presipitasi dari larutan prekursor (a). pH = 9 dan (b). pH = 12 setelah pemanasan 800 °C.

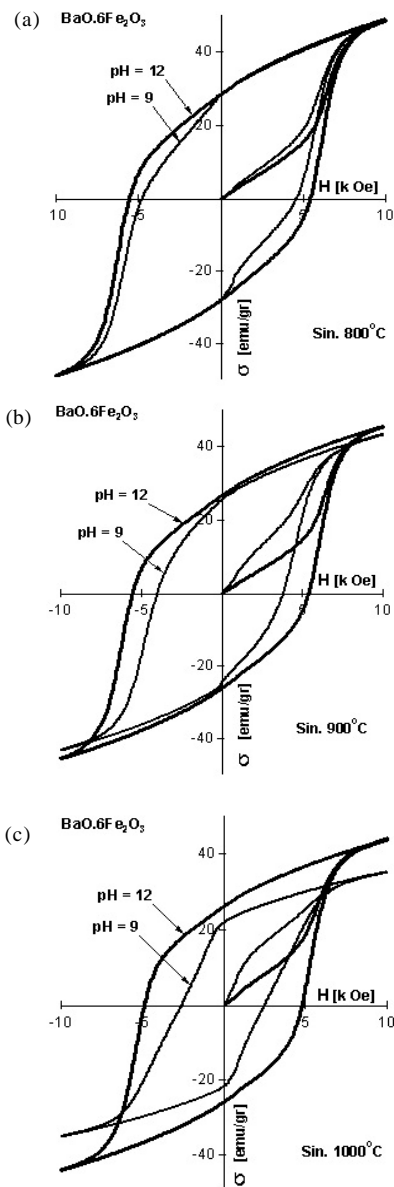


Gambar 4. Foto bright field images TEM dari morfologi partikel $Ba_{0.6}Fe_2O_3$ hasil proses sintesis dari larutan prekursor (a). pH = 9 dan (b). pH = 12 setelah sintering pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam.

Gambar 2(b). Puncak endotermik pertama pada $239\text{ }^\circ\text{C}$ disebabkan oleh penguapan dari pelarut yang masih tersisa (*residual solvent*) dan pelepasan air dari prekursor dan puncak endotermik kedua pada $681\text{ }^\circ\text{C}$ terkait erat dengan proses pembentukan fasa barium heksaferit. Plot TGA dalam kondisi ini memperlihatkan *weight loss* cukup signifikan dari mulai suhu $680\text{ }^\circ\text{C}$ hingga $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Gambar 2(b)).

Pengamatan strukturmikro heksaferit secara visual menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan metode *bright image field Electron Transmission Microscope (TEM)* diperlihatkan pada Gambar 3 dan Gambar 4. Berdasarkan foto hasil SEM pada Gambar 3(a) dan 3(b) terlihat bahwa heksaferit dari prekursor pH = 9 memiliki dimensi partikel yang relatif lebih besar jika dibandingkan dengan partikel heksaferit dari prekursor pH = 12 namun keduanya cenderung membentuk aglomerasi yang cukup tinggi.

Pengamatan yang lebih mendalam dengan *bright field images TEM* seperti ditunjukkan pada Gambar 4, terlihat jelas baik ukuran dan bentuk partikel heksaferit yang terbentuk. Partikel heksaferit dari prekursor pH = 9 memiliki dimensi ukuran panjang berkisar antara 300 nm hingga 500 nm dan lebar sekitar 100 nm hingga 200 nm dan memperlihatkan tingkat aglomerasi partikel lebih tinggi, seperti diperlihatkan pada Gambar 4(a), yang hampir dua kali lipat lebih besar bila dibandingkan dengan partikel heksaferit dari prekursor pH = 12 dengan dimensi ukuran panjang sekitar 50 nm hingga 100 nm dan lebar hanya sekitar 50 nm, seperti pada Gambar 4(b).



Gambar 5. Kurva histeresis bahan $Ba_{0.6}Fe_2O_3$ hasil pengukuran menggunakan VSM dengan medan magnet luar 1 Tesla, untuk cuplikan setelah proses sinter (a). $800\text{ }^\circ\text{C}$, (b). $900\text{ }^\circ\text{C}$ dan (c). $1.000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam.

Ukuran kristalit yang dihasilkan dari larutan prekursor dengan pH berbeda juga berpengaruh terhadap sifat magnetiknya. Kurva histeresis yang mencerminkan sifat magnetik heksaferit hasil pengukuran dengan peralatan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* ditunjukkan pada Gambar 5. Berdasarkan pada Gambar 4, tampak kurva histeresis magnet heksaferit hasil pemanasan pada suhu $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ dan $1000\text{ }^\circ\text{C}$ untuk prekursor dengan pH = 12 memiliki koersivitas magnet lebih besar dibandingkan dengan koersivitas magnet heksaferit dari prekursor pH = 9. Dari hasil pengukuran ini nilai koersivitas magnet intrinsik dan remanen magnet yang optimum diperoleh pada $H_c = 5,6\text{ [kOe]}$ dan $\sigma_r = 28,4\text{ [emu/g]}$ dari sampel B12-8, seperti dicantumkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat kemagnetan dan diameter partikel BaO.6Fe₂O₃ setelah melalui proses sintering pada suhu 800 °C, 900 °C dan 1000 °C.

No.	Nama Sampel	pH Lar. Prekursor	H _{ci} [k Oe]	σ _r [emu/gr]	Suhu Sinter (°)C	D (nm)	Puncak Difraksi
1.	B125-8	12	5,6	28,4	800	394	(200)
2.	B125-9	12	5,5	26,6	900		
3.	B125-10	12	4,9	26,2	1000		
4.	B9-8	9	4,8	28,2	800	556	(200)
5.	B9-9	9	4,0	25,7	900		
6.	B9-10	9	2,6	21,9	1000		

Berdasarkan hasil pengamatan ini jelas bahwa tingginya koersivitas magnet sangat terkait erat dengan ukuran heksaferit yang lebih halus dari prekursor pH = 12 sehingga *domain* yang berkontribusi di dalam bahan juga lebih banyak. Makin banyak *domain* magnet di dalam bahan yang berkontribusi, maka makin besar pula sisa magnet yang ditinggalkan [15]. Seiring dengan meningkatnya nilai koersivitas magnet, nilai remanennya juga ikut naik. Namun bila diperhatikan lebih jauh, koersivitas magnet heksaferit dari kedua bahan cenderung turun sejalan dengan bertambahnya suhu *sintering*, seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Peristiwa ini mungkin erat terkait dengan proses pertumbuhan butir (*grain growth*) sejalan dengan pertambahan suhu yang lebih tinggi [16].

Dari hasil penelitian ini tampak bahwa koersivitas magnet yang tinggi ini sangat mungkin disebabkan oleh ukuran partikel heksaferit BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor pH = 12 yang jauh lebih halus mendekati *domain* tunggal bila dibandingkan dengan BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor pH = 9 dan mencirikan bahan terbentuk oleh kristalit dengan *domain* tunggal, setelah mengalami proses pemanasan pada 800 °C. Hasil ini didukung oleh hasil pengamatan baik dengan SEM dan dengan TEM (Gambar 3 dan Gambar 4).

Namun demikian, meskipun bahan heksaferit BaO.6Fe₂O₃ yang diperoleh dari kegiatan ini menghasilkan koersivitas magnet intrinsi, H_{ci} = 5,6 kOe yang masih lebih rendah dari hasil yang dicapai pada kegiatan terdahulu [12], namun kriteria tersebut sudah dapat digolongkan pada bahan magnet heksaferit berenergi tinggi yang sangat berpotensi untuk dapat digunakan sebagai bahan komponen pembangkit energi.

KESIMPULAN

Bahan magnet BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor pH = 9 dan pH = 12 melalui metode Ko-presipitasi telah berhasil disintesis. Proses terbentuknya fasa barium heksaferit, BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor pH = 9 dan pH = 12 terjadi pada suhu sekitar 700 °C. Sifat magnetik bahan barium heksaferit, BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor dengan pH = 12 memiliki koersivitas magnet intrinsik, H_{ci} = 5,6 kOe lebih tinggi dibandingkan

dengan koersivitas magnet bahan barium heksaferit, BaO.6Fe₂O₃ dari prekursor pH = 9 dengan H_{ci} = 4,8 kOe, setelah dilakukan proses pemanasan pada 800 °C. Koersivitas magnet yang tinggi ini sangat erat terkait dengan ukuran partikel barium heksaferit, BaO.6Fe₂O₃ yang sangat halus. Hal ini didukung oleh hasil pengamatan secara visual menggunakan *Transmission Electron Microscope (TEM)* yang memperlihatkan partikel barium heksaferit, BaO.6Fe₂O₃ berukuran antara 50 nm hingga 200 nm yang berpotensi untuk dapat aplikasikan sebagai bahan komponen pembangkit energi tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Eko Y. Pramono dan Dra. Mujamilah, M.Sc yang telah membantu dalam pengambilan data VSM. Demikian pula kepada Kepala Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir beserta staf yang telah membantu dalam kelancaran proyek penelitian. Penelitian ini didanai oleh proyek Insentif Riset dari Kementerian Negara Riset dan Teknologi 2011.

DAFTAR ACUAN

- [1]. D.C. JILES and C.C.H. LO, *Sensors and Actuators A*, **106** (2003) 3-7
- [2]. C. KUERT, *Intermetallics*, **3** (1995) 255-263
- [3]. J.M.D. COEY, *Journal of Alloys and Compounds*, **326** (2001) 2-6
- [4]. M. V. RANE, D. BAHADUR, S. D. KULKARNI and S. K. DATE, *J. Magn, Magnetic Material*, **293** (1999) 1256
- [5]. C. DOROFTEI, E. REZLESCU, P. D. POPA, N. REZLESCU, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **8** (2006) 1023-1027
- [6]. A. DRMOTA, A ŽNIDARŠIČ and A KOŠAK, *Journal of Physics, Conference Series*, **200** (2010) 082005
- [7]. KOŠAK A, MAKOVEC D, ŽNIDARŠIČ A. and DROFENIK M, *Mater. Tehnol.*, **39** (2005) 37-41
- [8]. H.I. HSIANG and REN-QIAN YAO, *Materials Chemistry and Physics*, **104** (2007) 1-4
- [9]. RIDWAN, *Orasi Pengukuhan Profesor Riset Bidang Zat Padat, Batan, Serpong*, (2010)

- [10]. J. DING , D. MAURICE, W.F. MIAO, P.G. MC CORMIK and R. STREET, *J. Magn. Magn. Mater.*, **150** (1995)
- [11]. X. TANG, Y.G. YANG, *Materials Science-Poland*, **27** (2009) 529-537
- [12]. RIDWAN dan DIDIN S. WINATAPURA, Karakterisasi SrO.6Fe₂O₃ Koersivitas Tinggi Hasil Sintesis dengan Metode Kimia Basah, *Seminar Nasional Magnet 2011*, ITS Surabaya, (2011)
- [13]. AHALAPITIYA H. JAYATISSA, *Semicond. Sci. Technol.*, **18** (2003) L27-L30
- [14]. S.R. JANASI, D. RODRIGUES, N. EMURA and F.J.G. LANDGRAF, *Phys. Stat. Sol.*, **185** (2001) 479-485
- [15]. M. SIVAKUMARA, A. GEDANKENA, W. ZHONGB, Y.W. DUB, D. BHATTA- CHARYAC, Y. YESHURUNC and I. FELNERD, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **268** (2004) 95-104
- [16]. S.R. JANASI, N. EMURA, F.J.G. LANDGRAF and D. RODRIGUES, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, **238** (2002) 168-172