

## SINTESIS NANOPARTIKEL HEKSAFERIT $MFe_{12}O_{19}$ ( $M=Ba,Sr$ ) DENGAN METODE KO-PRESIPITASI

**Didin S. Winatapura, E. Sukirman dan Ridwan**

*Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)-BATAN*

*Kawasan Puspiptek Serpong 15314, Tangerang*

*e-mail: didinsw@batan.go.id*

### ABSTRAK

**SINTESIS NANOPARTIKEL HEKSAFERIT  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M=Ba,Sr$ ) DENGAN METODE KO-PRESIPITASI.** Sintesis nanopartikel  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M=Ba,Sr$ ) heksaferit melalui metode ko-presipitasi telah dilakukan. Bahan dasar yang digunakan memiliki kemurnian tinggi sesuai dengan katalog Merck dari serbuk  $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dan  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Dalam metode ko-presipitasi prekursor hidroksida Ba(II), Sr(II) dan Fe(II) diendapkan selama proses reaksi berlangsung antara larutan nitrat logam dan larutan natrium hidroksida 1 M, yang berperan sebagai *precipitating reagent*. Proses pengendapan dilakukan pada suhu 45 °C dan dengan masing-masing nilai pH sekitar 12,5. Proses *sintering* prekursor dilakukan dengan variasi temperatur 900 °C dan 1000 °C selama masing-masing 5 jam. Identifikasi fasa diukur dengan teknik difraksi sinar-X. Perubahan sifat kemagnetan sebelum dan setelah melalui proses *sintering* diukur menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer*. Struktur mikro sampel diamati dengan *Scanning Electron Microscope*. Berdasarkan urutan pola difraksi sinar-X dapat diungkapkan bahwa kedua sampel telah membentuk sistem kristal heksaferit  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  yang dicirikan oleh adanya puncak intensitas yang tajam. Dampak proses *sintering* terhadap sistem fasa  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  terlihat jelas pada perubahan sifat kemagnetan yaitu koersivitas magnet intrinsik dan remanensi magnet yang meningkat tajam setelah mengalami proses *sintering*. Peningkatan kedua parameter tersebut mengindikasikan bahwa prekursor telah mengalami proses kristalisasi menjadi sistem fasa heksaferit  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$ . Koersivitas intrinsik dan remanensi magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  diperoleh berturut-turut sekitar 4,7 kOe dan 30,3 emu/g yang lebih tinggi dibandingkan dengan koersivitas magnet intrinsik  $SrFe_{12}O_{19}$  yang hanya 3,5 kOe dan 22,9 emu/g. Peningkatan nilai koersivitas magnet intrinsik ini terkait erat dengan ukuran kristalit  $BaFe_{12}O_{19}$  yang lebih halus.

**Kata kunci :** Nano partikel, Ko-presipitasi, Koersivitas intrinsik, Remanensi,

### ABSTRACT

**SYNTHESIS OF  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M=Ba,Sr$ ) HEXAFERRITE NANO-PARTICLE USING CO-PRECIPIATION METHOD.** Synthesis of  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M=Ba,Sr$ ) hexaferrite nano-particle using co-precipitation method has been done. Base materials used has a high purity according to Merck catalog of  $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , dan  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  powders. In co-precipitation method Ba(II), Sr(II) and Fe(II) hydroxide precursors were precipitated during the reaction between the aqueous solution of metal nitrates and 1-M aqueous solution of natrium hydroxide, which served as a precipitating reagent. The precipitation was performed at 45°C and pH value of 12.6 respectively. Sintering process of the precursor was done at the various temperature of 900 and 1000oC for 5 hours respectively. Phase identification was measured by means of x-rays diffraction. The magnetic properties change before and after sintering process was measured by vibrating sample magnetometer. The microstructure of the powder sample was observed by scanning electron microscope. Under the order of x-rays diffraction patterns could be reveal that both of the samples have established the crystal system of  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$  hexaferrite characterized by the presence of a sharp intensity peak. Impact of the sintering process to the phase system of  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$  is clearly visible on changing of the magnetic properties, namely intrinsic magnetic coercivity and magnetic remanence which is increased sharply after sintering process. Increase in both parameters indicates that the precursor has undergone a process of crystallization into the  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$  hexaferrite phase system. Magnetic remanence and intrinsic coercivity of  $BaFe_{12}O_{19}$  successively obtained about 30.3emu/g and 4.7kOe higher than the magnetic remanence and intrinsic coercivity of  $SrFe_{12}O_{19}$  that only 22.9emu/g and 3.5kOe. This increasing the value of the intrinsic magnetic coercivity is closely related to the size of the  $BaFe_{12}O_{19}$  crystallites more subtle.

**Key words :** Nano-particles, Co-precipitation, Coercivity intrinsik, Remanence

## PENDAHULUAN

Bahan heksaferit tipe-M ( $MFe_{12}O_{19}$ ) dengan  $M = Ba, Sr$  dan  $Pb$  sudah dikenal memiliki sifat magnet yang baik dan tahan terhadap korosi, sehingga banyak digunakan sebagai magnet permanen pada bagian media penyimpanan data dan peralatan *tuneable microwave* yang bekerja pada frekuensi tinggi di atas 70 GHz [1]. Pada aplikasi penyimpanan data, saat ini perusahaan Fuji Film, Jepang telah berhasil memproduksi bahan *Barium-Ferrite Magnetic Tape* dengan densitas sampai 29,5 billion bits per square inch [2]. Oleh karena itu, untuk aplikasi dalam media penyimpan data yang tinggi, bahan heksaferit harus mempunyai ukuran kristalit yang sangat halus, dalam skala nanometer [3].

Pembuatan bahan heksaferit dengan kristalit yang halus dan homogenitas tinggi sudah banyak dilakukan dengan teknik campuran oksida keramik konvensional dengan cara *milling*, misalnya metode *High Energy Milling (HEM)* [4,5]. Namun sifat bahan magnet heksaferit yang dihasilkan dengan cara konvensional tersebut membutuhkan suhu *sintering* yang tinggi, di atas 1000 °C [6]. Suhu *sintering* yang cukup tinggi cenderung mendorong pertumbuhan sistem kristalit sehingga menyebabkan sifat magnet baik koersivitas maupun remanensi yang optimal sulit diperoleh.

Oleh karena itu, untuk memperoleh nilai remanensi dan koersivitas intrinsik yang tinggi sehingga akan dihasilkan nilai energi produk maksimum ( $BH$ )<sub>maks</sub> yang tinggi dari bahan heksaferit, maka harus dilakukan kontrol terhadap beberapa hal diantaranya : ukuran kristalit bisa diperkecil hingga dalam skala nanometer, yakni melalui penyiapan serbuk prekursor yang homogen dengan ukuran nanometer, sehingga proses interdifusi dalam proses pembentukan fasa heksaferit berjalan dengan cepat pada suhu *sintering* yang lebih rendah, terbentuk sistem kristalit yang mendorong timbulnya efek magnetokristalin sehingga meningkatkan sifat anisotropi magnet bahan dan mengurangi kemungkinan terjadinya kontaminasi dalam proses sintesis.

Metode *wet chemical* adalah salah satu metode yang paling mungkin untuk mendapatkan suatu serbuk prekursor bahan heksaferit yang halus berukuran nano-meter dan homogen dengan kontaminasi minimal. Metode *wet chemical* yang dilakukan dalam makalah ini adalah metode ko-presipitasi. Dibanding metode lainnya seperti *sol gel synthesis*, *spray pyrolysis*, *glass crystallization* dan *micro emulsion* [7-9], namun metode ko-presipitasi banyak dilakukan karena proses pembuatannya relatif sederhana dan dapat memproduksi prekursor dalam skala besar.

Bahan yang diteliti dalam kegiatan ini adalah heksaferit tipe-M ( $MFe_{12}O_{19}$ ) dengan  $M = Ba$  dan  $Sr$ . Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh bahan heksaferit  $Ba, SrFe_{12}O_{19}$  kristalit halus dan homogen dengan nilai koersivitas dan remanensi magnet

yang tinggi, sehingga dapat menghasilkan energi produk maksimum ( $BH$ )<sub>maks</sub> yang tinggi pula. Serbuk prekursor heksaferit  $Ba$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  disintering dengan suhu yang berbeda. Sistem fasa heksaferit yang terbentuk dari hasil proses *sintering*, diuji menggunakan teknik difraksi sinar-X, ukuran dan morfologi partikel diukur dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan sifat magnet akan diukur menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*.

## METODE PERCOBAAN

Dalam penelitian ini, bahan-bahan dasar utama yang digunakan adalah serbuk  $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dan  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dengan kemurnian sekitar 98%. Pembuatan prekursor  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  dilakukan dengan metode ko-presipitasi. Pada preparasi awal, wadah pertama disiapkan  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dicampurkan dengan  $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dan wadah kedua  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dicampurkan dengan  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  di dalam 100mL air de-ionisasi dengan perbandingan berat  $Fe : Ba/Sr$  masing-masing 8,9 : 1,1 sambil diputar dan dipanaskan pada suhu 40 °C hingga 45 °C.

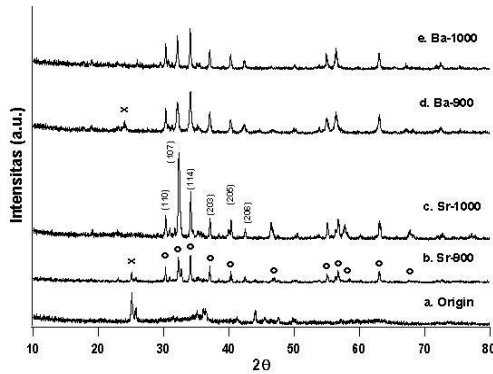
Proses pengendapan reaksi  $Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dan  $Sr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dengan  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  dilakukan dengan cara menambahkan (titrasi) larutan basa  $NaOH$  1 M dengan kecepatan alir 10 mL/menit. Proses pengendapan dilakukan pada suhu sekitar 45 °C dan nilai akhir pH kedua larutan prekursor tercapai sekitar  $pH \gg 12,5$ . Proses pemisahan dan pencucian prekursor  $Ba, SrFe_{12}O_{19}$  dilakukan dengan mesin *centrifuge* masing-masing pada 6000 rpm selama 15 menit di dalam larutan  $HNO_3$  0,01 M. Pencucian dihentikan setelah pH akhir kedua larutan prekursor tercapai sekitar  $pH = 6-7$ .

Proses *sintering* prekursor  $Ba, SrFe_{12}O_{19}$  dilakukan dengan variasi suhu 900 °C dan 1000 °C selama masing-masing 5 jam di dalam lingkungan udara. Dari preparasi tersebut diperoleh 6 buah sampel yakni sampel origin, Ba-9, Ba-10, Sr-9 dan Sr-10.

Identifikasi fasa serbuk  $Ba, SrFe_{12}O_{19}$  diukur dengan teknik difraksi sinar-X (sumber radiasi  $Cu-K\alpha$ ) dengan rentang sudut difraksi ( $2\theta$ ) dari 20° hingga 70°. Perubahan sifat kemagnetan baik koersivitas intrinsik maupun remanensi magnet setelah melalui proses *sintering* diukur menggunakan *VSM*. Struktur mikro serbuk  $Ba, SrFe_{12}O_{19}$  hasil *sintering* diamati dengan *SEM*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi sinar-X serbuk prekursor heksaferit origin ditunjukkan pada Gambar 1(a) dan serbuk heksaferit  $BaSrFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  setelah melalui proses *sintering* pada suhu 900 °C dan 1000 °C ditunjukkan pada Gambar 1(b) hingga Gambar 1(e). Hasil identifikasi dengan *JCPDS* menunjukkan bahwa sistem kristal barium heksaferit,  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  memiliki struktur kristal *hexagonal magnetoplumbite (M-type)* dengan

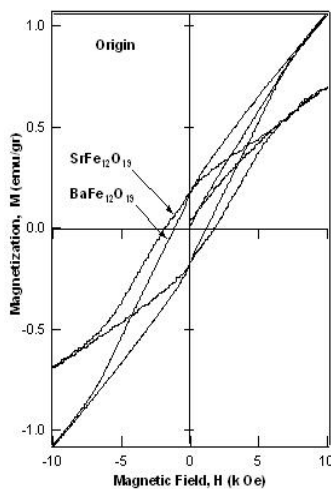


Gambar 1. Pola difraksi sinar-X serbuk  $SrFe_{12}O_{19}$  (Profil b dan c) dan  $BaFe_{12}O_{19}$  (Profil d dan e) setelah melalui proses *sintering* pada suhu 900 °C dan 1000 °C.

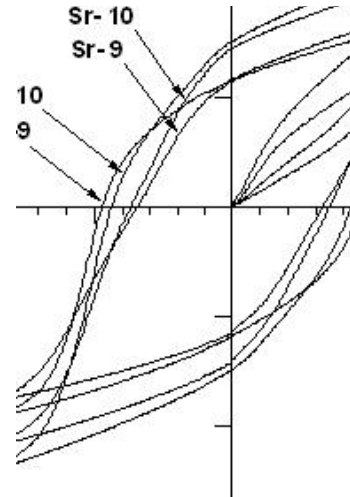
*space group*  $P63/mmc$  dan parameter kisi  $a = b = 5,85\text{Å}$ ;  $c = 22,92\text{Å}$  [11].

Dari data urutan pola difraksi sinar-X tampak bahwa proses *sintering* pada suhu 900 °C dan 1000 °C telah membentuk sistem kristal heksaferit  $SrFe_{12}O_{19}$  (Gambar 1(b) dan Gambar 1(c)) dan  $BaFe_{12}O_{19}$  ((Gambar 1 (d) dan Gambar 1(e)) yang dicirikan oleh adanya puncak-puncak intensitas yang tajam. Namun demikian, pada kedua sampel Ba-9 dan Sr-9 (tanda X pada Gambar 1(b) dan Gambar 1(d)) masih memperlihatkan adanya sedikit fasa impuritas non-magnetik. Fasa impuritas non-magnetik tersebut dapat berpengaruh pada sifat magnetik bahan dan fasa tersebut tidak teramati dengan meningkatkan suhu *sintering* pada suhu 1000 °C, seperti ditunjukkan pada Gambar 1(c) dan Gambar 1(e).

Perubahan struktur kristal ini juga dapat berpengaruh terhadap sifat kemagnetan bahan baik koersivitas magnet intrinsik maupun magnet remanen bahan. Untuk mengetahui dampak *sintering* terhadap perubahan sifat kemagnetan bahan dilakukan pengujian dengan peralatan *VSM*. Data hasil yang diperoleh berupa kurva histeresis, seperti ditunjukkan pada Gambar 2 dan Gambar 3. Dari data kurva histeresis diperoleh besarnya



Gambar 2. Kurva histeresis serbuk Ba, $SrFe_{12}O_{19}$  sebelum proses *sintering* (sampel Origin).



Gambar 3. Kurva histeresis serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  setelah proses *sintering* pada 900 °C.

nilai-nilai koersivitas magnet intrinsik ( $H_{ci}$ ) dan magnet remanen ( $M_r$ ), seperti dicantumkan pada Tabel 1.

Kurva histeresis serbuk  $BaSrFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  heksaferit sebelum proses *sintering* ditunjukkan pada Gambar 2. Setelah dilakukan proses *sintering* pada suhu 900 °C dan 1000 °C, dampak perubahan pada sifat kemagnet serbuk  $BaSrFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  dapat dilihat dari kurva histeresis yang diukur dengan *VSM*, seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Sifat kemagnetan (baik koersivitas magnet intrinsik,  $H_{ci}$  maupun magnet remanen,  $M_r$ ) dari kedua serbuk  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  meningkat drastis setelah mengalami proses *sintering* pada temperatur 900 °C dan 1000 °C. Namun, sifat kemagnetan baik  $H_{ci}$  maupun  $M_r$  dari kedua serbuk magnet tersebut tidak memiliki nilai yang sama. Nilai  $H_{ci}$  dan  $M_r$  pada serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  lebih besar dari sifat magnet serbuk  $SrFe_{12}O_{19}$ . Diperoleh nilai  $H_{ci} = 4,7\text{kOe}$  dan  $M_r = 30,3\text{ emu/g}$  untuk serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $H_{ci} = 3,5\text{kOe}$  dan  $M_r = 22,9\text{ emu/g}$  untuk serbuk magnet  $SrFe_{12}O_{19}$ , seperti dicantumkan dalam Tabel 1.

Hasil penelitian terdahulu [4,6,8,11] mengungkapkan bahwa besarnya nilai  $H_{ci}$  dan  $M_r$  dapat dicapai dalam bahan magnet sangat erat terkait antara lain dengan ukuran kristalit bahan harus berukuran dalam

Tabel 1. Sifat kemagnetan bahan  $BaSrFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  sebelum dan setelah melalui proses *sintering* pada 900 °C dan 1000 °C.

No.	Nama Sampel	$H_{ci}$ (kOe)	$M_r$ (emu/g)
1.	Ba-Origin	1,2	0,2
2.	Sr-Origin	1,9	0,2
3.	Ba-9	4,7	30,3
4.	Ba-10	4,6	29,3
5.	Sr-9	3,5	22,9
6.	Sr-10	3,7	29,0

skala nano-meter, homogenitas yang tinggi atau kontaminasi dari impuritas fasa non-magnetik seminim mungkin dan terbentuk sistem kristalit yang mendorong timbulnya efek magnetokristalin sehingga meningkatkan sifat anisotropi magnet bahan [12].

Berdasarkan kurva histerisis pada Gambar 3 dan pada Tabel 1 tampak bahwa koersivitas intrinsik ( $H_{ci}$ ) serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  memiliki nilai lebih besar dibandingkan dengan  $H_{ci}$  serbuk magnet  $SrFe_{12}O_{19}$  setelah mengalami proses *sintering* baik pada suhu 900 °C maupun 1000 °C. Pada bahan  $BaFe_{12}O_{19}$ , koersivitas magnet intrinsik cenderung sedikit mengalami penurunan dengan kenaikan suhu *sinter* sampai 1000 °C dan suhu optimum untuk mendapatkan serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  dengan  $H_{ci}$  dan  $M_r$  yang tinggi adalah pada suhu *sintering* 900 °C. Sedangkan pada bahan  $SrFe_{12}O_{19}$ , terjadi sebaliknya, koersivitas magnet intrinsik,  $H_{ci}$  dan magnet remanen,  $M_r$  cenderung sedikit mengalami peningkatan dengan pertambahan suhu *sinter* sampai

1000 °C dan nilai optimum  $H_{ci}$  dan  $M_r$  diperoleh pada suhu 1000 °C.

Untuk menunjukkan perubahan morfologi serbuk  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  sebelum dan setelah proses *sintering* pada suhu 900 °C selama 5 jam dapat dilihat dari *image* hasil pengamatan SEM, seperti dikemukakan pada Gambar 4, Gambar 5 dan Gambar 6. Gambar 4 memperlihatkan morfologi serbuk  $BaFe_{12}O_{19}$  original. Pada gambar tersebut tampak partikel terdistribusi secara terpisah dengan diameter ukuran partikel sekitar 100 nm hingga 300 nm dan memiliki bentuk *spheroid* (bulat) yang hampir seragam.

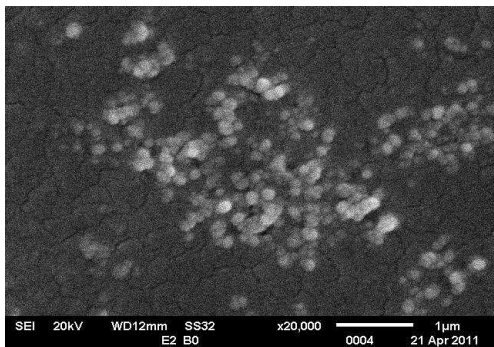
Setelah mengalami proses *sintering* pada suhu 900 °C, morfologi kedua serbuk  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  ditunjukkan pada Gambar 5 dan Gambar 6. Berdasarkan dari pengamatan ini, hampir seluruh partikel terlihat teraglomerasi dan membentuk kluster-kluster dengan diameter ukuran partikel sekitar 200 nm hingga 500nm. Dari gambar tersebut juga terlihat bahwa tidak semua partikel memiliki bentuk heksagonal sempurna, namun kecenderungan memiliki ukuran dan bentuk yang irregular.

## KESIMPULAN

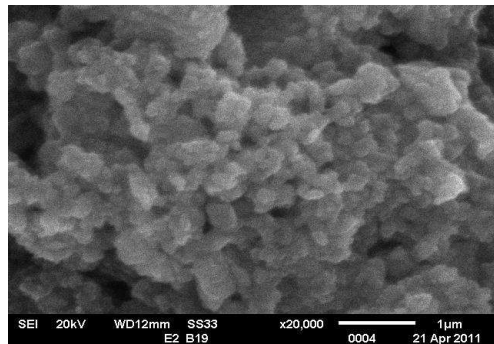
Nanopartikel barium dan stronsium heksaferit  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  telah berhasil dibuat dengan metode ko-presipitasi. Berdasarkan data urutan pola difraksi sinar-X tampak bahwa kedua bahan telah membentuk sistem kristal heksaferit  $BaFe_{12}O_{19}$  yang dicirikan oleh adanya puncak intensitas yang tajam. Namun masih terkandung adanya fasa impuritas non magnetik yang berpengaruh terhadap sifat kemagnetan bahan. Suhu *sintering* optimum untuk mendapatkan bahan magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  dengan koersivitas intrinsik dan remanen magnet tinggi adalah pada suhu *sintering* 900 °C dengan  $H_{ci} = 4,7$  kOe dan  $M_r = 30,0$  emu/g sedikit lebih besar dibandingkan dengan nilai  $H_{ci} = 4,1$  kOe dan  $M_r = 22,9$  emu/g pada bahan  $SrFe_{12}O_{19}$ . Pada serbuk magnet  $BaFe_{12}O_{19}$  nilai  $H_{ci}$  dan  $M_r$  memiliki kecenderungan meningkat dengan pertambahan suhu *sinter* yang lebih tinggi lagi. SEM *image* menunjukkan bahwa morfologi partikel  $BaFe_{12}O_{19}$  dan  $SrFe_{12}O_{19}$  sebelum setelah melalui proses *sintering* terdistribusi dengan ukuran dan bentuk kristal yang irregular dan yang belum sepenuhnya berbentuk kristal heksagonal.

## UCAPAN TERIMAKASIH

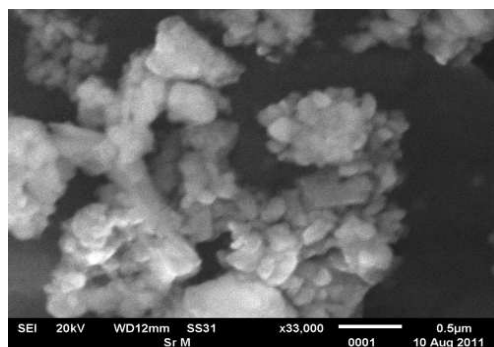
Penulis mengucapkan terimakasih Sdri. Sari H. Dewi yang telah membantu dalam proses preparasi sampel, Sdr. Eko Y. Pramono dan Dra. Mujamilah, M.Sc yang telah membantu dalam pengambilan dan analisis data VSM. Demikian pula kami ucapkan terima kasih kepada Kepala Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir yang telah membantu dalam kelancaran



Gambar 4. SEM image serbuk  $BaFe_{12}O_{19}$  sampel original (tanpa proses *sintering*)



Gambar 5. SEM image serbuk heksaferit  $BaFe_{12}O_{19}$  setelah mengalami proses *sintering* pada 900 °C.



Gambar 6. SEM image serbuk heksaferit  $SrFe_{12}O_{19}$  setelah mengalami proses *sintering* pada 900 °C.

proyek penelitian. Penelitian ini didanai oleh proyek Insentif Riset dari Kementerian Riset dan Teknologi.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. S. CAPRARO, J. P. CHATELON, M. LE BERE, H. JOISTEN, T. ROUILLER, B. BAYARD, D. BARBIER and J. J. ROUSSEAU, *J. Magn. Magn. Mater.*, **e1805** (2004) 272
- [2]. J. X. QIU and M. Y. GU, *J. Alloys Compd.*, **415** (2006) 209
- [3]. RIDWAN, AKMAL JOHAN, MUJAMILAH, GRACE TJ. SULUNGBUDI, *Berkala Fisika*, **8** (4) (2005) 161-166
- [4]. V. BABU and P. PADAIKATHAN, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **8** (2001) 112-115
- [5]. PING XU, XIJIANG HAN and MAOJU WANG, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 5866-5870
- [6]. M. SIVAKUMARA, A. GEDANKENA, W. ZHONGB, Y. W. DUB, D. BHATTACHARYAC, Y. YESHURUNC and I. FELNERD, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **268** (2004) 95-104
- [7]. C. SUDAKAR, G.N. SUBBANNA, T.R.N. KUTTY, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **268** (2004) 75-88
- [8]. Z. Q. JIN, W. TANG, J. ZHANG, H. LIN and Y. W. DU, *J. Magn. Magn. Mater.*, **182** (1998) 231-237
- [9]. T. KOUTZAROVA, S. K. K. GRIGOROV, C. GHELEV, A. ZALESK, R. E. VANDENBERGHE, M. AUSLOOS, C. HENRIST, R. CLOOTS and I. NEDKOV, *Solid State Phenomena*, **159** (2010) 57-62
- [10]. HSING-I, HSIANG and REN-QIAN YAO, *Mat. Chem. And Phys.*, **104** (2007) 1-4
- [11]. S. R. JANASI, D. RODRIGUEZ, M. EMURA and F. J. G. LANDGRAF, *Phys. Stat. Sol.*, **185** (2) (2001) 479-485
- [12]. G. BENITO, M. MORALES, J. REQUENA, V. RAPOSO, M. VAZQUEZ and J. S. MAYA, *J. Magn. Magn. Mater.*, **234** (2001) 65