

CEMS Study of Ferrite Films $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu)

Jae Yun Park*

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Kwang Joo Kim

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received 11 February 2014, Received in final form 28 March 2014, Accepted 31 March 2014)

The crystallographic properties and cationic distribution of $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu) and Fe_3O_4 thin films prepared by sol-gel method have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The ionic valence, preferred site, and hyperfine field of Fe ions of the ferrites could be obtained by analyzing the CEMS spectra. The $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ films were found to maintain cubic spinel structure as in Fe_3O_4 with the lattice constant slightly decreased for Ni substitution and increased for Mn and Cu substitution from that of Fe_3O_4 . Analyses on the CEMS data indicate that Mn^{2+} and Ni^{2+} ions substitute octahedral Fe^{2+} sites mostly, while Cu^{2+} ions substitute both the octahedral and tetrahedral sites. The observed intensity ratio A_B/A_A of the CEMS subspectra of the samples exhibited difference from the theoretical value. It is interpreted as due to the effect of the M substitution for A and B on the Debye temperature of the site. The relative line-broadening of the B-site CEMS subspectra can be explained by the dispersion of magnetic hyperfine fields due to random distribution of M cations in the B sites.

Keywords : sol-gel, conversion electron Mössbauer spectroscopy, cation distribution, Verwey transition, ferrite films

페라이트 박막 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu)의 Mössbauer 분광학적 연구

박재윤*

인천대학교 신소재공학과, 인천시 연수구 아카데미로 119, 406-772

김광주

건국대학교 물리학과, 서울시 광진구 화양동 1, 143-701

(2014년 2월 11일 받음, 2014년 3월 28일 최종수정본 받음, 2014년 3월 31일 게재확정)

Sol-gel법을 이용하여 Fe_3O_4 과 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu) 박막 시료를 만들어 M 치환에 따른 Fe_3O_4 의 결정구조적 특성 및 양이온 분포를 X-ray diffraction(XRD)과 conversion electron Mössbauer(CEMS) 분광법을 이용하여 조사하였다. CEMS 분광법을 이용하여 Fe 이온의 전하상태와 거동과 초미세 자기적 특성을 분석하였다. $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu) 시료들은 Fe_3O_4 에서와 같이 입방정 스핀넬 구조를 나타내었으며, Ni 이온 치환된 시료에서는 격자상수 값이 Fe_3O_4 에서의 값과 비교하여 감소하였고, Mn 및 Cu 이온 치환된 시료에서는 증가하였다. CEMS 분석 결과 Mn^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들은 주로 팔면체 자리를 치환하는 것으로 나타났으며, Cu^{2+} 이온들은 팔면체, 사면체 자리를 모두 치환하는 것으로 나타났다. 부스펙트럼들의 세기비 A_B/A_A 는 계산값과 측정값에 다소 차이가 있었으며, 이것은 M 치환이 A와 B자리의 Debye 온도에 영향을 주는 것으로 해석된다. B-자리 부스펙트럼의 비교적 큰 선포폭은 M 이온 치환에 기인한 B-자리의 M 이온분포가 초미세자기장에 미치는 분포효과로 나타났다.

주제어 : sol-gel법, conversion electron Mössbauer spectroscopy, 양이온 분포, Verwey transition, 페라이트 박막

I. 서 론

산업적 응용으로 스피넬 구조 산화물에 관한 연구는 활발하게 이루어져 오고 있으며 특히 magnetite Fe_3O_4 은 높은 Curie온도($T_C=858\text{ K}$)와 미래에 거대자기저항효과를 이용한 소자와 스핀밸브 소자 그리고 바이오 재료로의 응용 가능성으로 많은 관심을 모으고 있다. Fe_3O_4 는 저온에서 절연체이나 온도가 상승하면서 122 K 부근에서 절반금속의 전기적 특성을 보이는 Verwey 전이를 보이는 것으로 알려지고 있다. 또한 결정구조도 Verwey 전이와 더불어 단사구조로부터 입방정으로 전이하고, 상온에서 Fe^{2+} 이온은 팔면체자리(B-자리)에, Fe^{3+} 이온은 사면체자리(A-자리)와 팔면체자리에 각각 위치하는 전형적인 역스피넬 구조 산화물로 알려져 있다. 이와 같이 독특한 전기적 및 자기적 성질로 Fe_3O_4 의 다양한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-5].

Verwey 전이는 B-자리에 위치한 Fe 이온이 온도 상승에 따라 열적으로 들뜬 d 전자가 확산하여 큰 전기전도도의 변화로 발생하는 것으로 알려지고 있다. 이와 같이 전기적 특성은 Fe 이온 상태와 분포에 따라 민감하게 나타나며 이런 성질에 대한 강력한 관찰 도구인 Mössbauer 분광법을 이용한 연구도 역시 활발하게 진행되어 왔다[6, 7].

치환형 magnetite $Me_xFe_{3-x}O_4$ ($Me=Cu, Zn, Ti, Co, Mg$ and Al)에 관한 연구도 활발하게 이루어지고 있다[7-10]. Zn, Ti, Al 치환형 magnetite의 경우 Verwey 온도가 치환량의 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 특히 $CuFe_2O_4$ 의 경우 고온에서는 입방정이고, 저온에서는 정방정의 결정구조적 특성을 보이는데, Cu^{2+} 이온의 A, B-자리 분포에 따라 단위세포 당 magnetic moment 값이 8~16 μ_B 값으로 크게 변화하는 것으로 알려졌다. 이것은 Cu^{2+} 이온의 A, B-자리 선호도 에너지 차이가 크지 않아서 열처리 조건에 따라 자리 분포가 변화될 수 있고, 그에 따른 magnetic moment 값의 변화도 크게 변화시킬 수 있음을 의미한다 [11]. 또한 $MnFe_2O_4$ 는 80%의 Mn^{2+} 이온이 A-자리를 Mn^{3+} 이온의 20%가 B-자리를 각각 점유하는 혼성 스피넬 구조로 $[Mn_{0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+}]_A[Mn_{0.2}^{3+}Fe_{0.2}^{2+}Fe_{1.6}^{3+}]_B O_4$ 의 양이온 분포를 갖는 것으로 알려지고 있다[12, 13].

따라서 치환형 스피넬 페라이트 $M_xFe_{3-x}O_4$ 에서 양이온 분포는 치환 이온 M의 종류에 따라 다양하게 전개될 수 있음을 알 수 있다. 전도 carrier들의 높은 spin polarizability를 이용한 자기저항 및 스핀밸브 소자로의 응용 가능성 연구로 박막 페라이트 연구도 활발하게 진행되고 있는데, 본 연구에서는 magnetite Fe_3O_4 의 전기적 및 자기적 특성에 결정적 역할을 하는 Fe 이온을 Mn, Ni, Cu 이온으로 치환시켜 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M=Mn, Ni, Cu$) 박막을 졸겔법으로 만들었다. Fe 이온들의 전하 상태와 거동에 관한 고찰을 위하여

Mössbauer 분광법과 X-선 회절실험(XRD)를 이용하여 M이온 치환에 따른 치환형 박막 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M=Mn, Ni, Cu$)의 결정 구조적 및 초미세 자기적 특성을 알아보았다.

II. 실험방법

Al_2O_3 기판 위에 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M=Mn, Ni, Cu$) 박막을 졸겔법을 이용하여 만들었다. $(C_5H_8O_2)_2 \cdot MO$ 와 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 분말을 70 °C의 2-methoxyethanol에 용해시키고 여기에 Mössbauer 분광실험을 위한 동위원소 ^{57}Fe 을 질산에 용해시킨 뒤 용액을 모두 적정 당량비로 혼합하여 전구용액을 준비한다. 이 전구용액을 3500 rpm에서 20 초 동안 Al_2O_3 기판 위에 spin-coating한 후 유기물질 제거를 위하여 약 3 분간 170과 300 °C에서 열처리 하여 원하는 두께의 박막이 얻어질 때까지 반복하여 시행하였고, 이와 같이 얻어진 박막시료는 결정성과 평면도(flatness)를 향상시키기 위하여 700 °C에서 4시간 동안 다시 한번 더 열처리 한 후 4시간에 걸쳐 서냉하였다.

Rigaku사 X-선 회절기의 $Cu K\alpha$ 선을 이용하여 박막 시료의 결정구조를 실온에서 조사하였다. 그리고 박막 시료에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들의 site preference를 알아보기 위하여 conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS) 실험을 실시하였다. CEMS 실험은 등가속도형 Mössbauer 분광계를 이용하여 상온에서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다. Fig. 1에 CEMS의 개념도를 표시하였다. ^{57}Co 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였고, 박막의 표면 성질을 조사하기 위하여 conversion electron 관찰용 가스로 He과 CH_4 가 10 : 1이 되게 혼합 가스를 mass flow controller로 조절하여 Rikon-5 검출기에 주입하였다.

III. 결과 및 논의

$M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M=Mn, Ni, Cu$)와 Fe_3O_4 박막시료들의 결정구조는 상온에서 X-선 회절실험 한 결과 스피넬의 입방구조

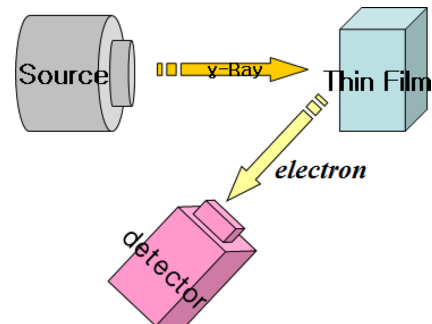


Fig. 1. (Color online) Mössbauer experiment in standard backscatter geometry.

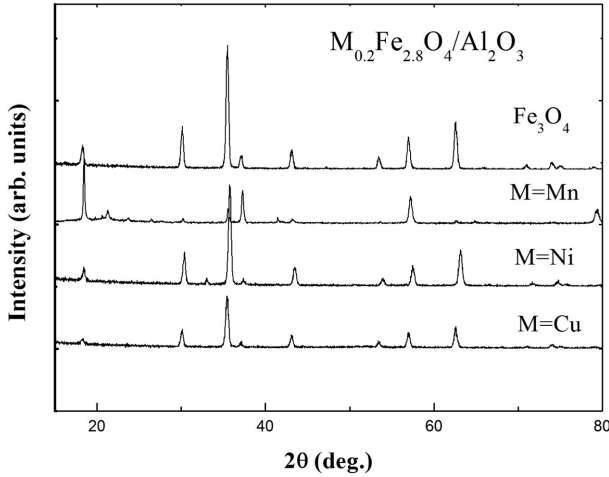


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu) and Fe_3O_4 thin films.

Table I. Lattice constant of $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu) and Fe_3O_4 thin films.

Sample	a_0 (Å)
Fe_3O_4	8.3890
$Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	8.3977
$Ni_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	8.3591
$Cu_{0.2}Fe_{2.8}O_4$	8.3951

입방정의 면간 거리식을 이용한 Miller지수 붙이기와 그리고 Nelson-Riley 함수 $((\cos^2\theta/\sin\theta) + (\cos^2\theta/\theta))$ 을 최소제곱법으로 fitting하여 $\theta = 90^\circ$ 로 외삽시켜서 격자상수 a_0 값을 구한 결과를 Table I에 표시하였다. 격자 상수값 a_0 은 M 치환에 따라 약간 값의 변화가 나타났다. 팔면체자리에서 high spin 상태 Fe^{3+} 이온반경은 0.645 Å, Fe^{2+} 이온반경은 0.780 Å, 사면체자리에서 high spin 상태 Fe^{3+} 이온반경은 0.49 Å, Fe^{2+} 이온반경은 0.63 Å, B-자리 Mn^{3+} 의 이온반경값 0.645 Å, A-자리 Mn^{2+} 는 0.66 Å로 각각 알려지고 있다[14]. 따라서 Fe_3O_4 의 격자 상수값과 비교할때 a_0 값이 아주 작게 증가한 것은 Mn^{3+} 이온이 B-자리의 Fe^{3+} 치환으로 인하여 발생된 것으로 생각된다. Ni 치환의 경우 B-자리 Ni^{2+} 이온 크기는 0.69 Å로 B-자리의 Fe^{2+} 치환으로 격자상수값이 감소한 결과와 일치한다. 한편 $Cu_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ 의 경우 Cu^{2+} 는 A-자리에 0.57 Å로 B-자리 0.73 Å로, Cu^{1+} 는 A-자리에 0.60 Å로 B-자리 0.77 Å로 그리고 Cu^{3+} 는 B-자리 0.54 Å로 각각 알려져 있다. 따라서 B-자리 Fe 치환 결과는 다소 복잡하여 Cu +1가, +2가, +3가 이온이 A-자리와 B-자리 분포하여 격자상수 값이 증가한 것으로 보여진다.

CEMS을 이용하여 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu)와 Fe_3O_4 박막시료들의 미시적인 자기특성과 양이온 거동을 조사하였다. Fig. 3~Fig. 6은 상온에서 취한 Fe_3O_4 박막시료와 치환

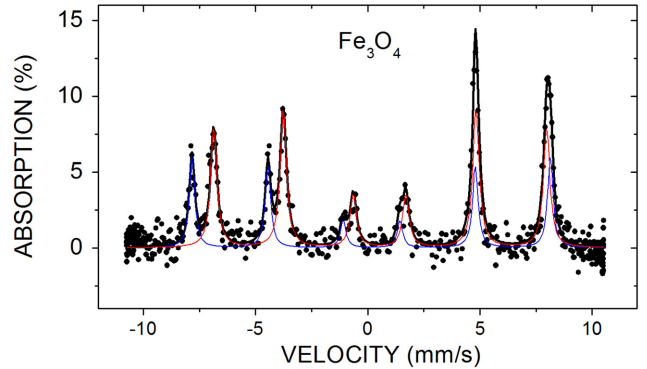


Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra of Fe_3O_4 thin film at room temperature.

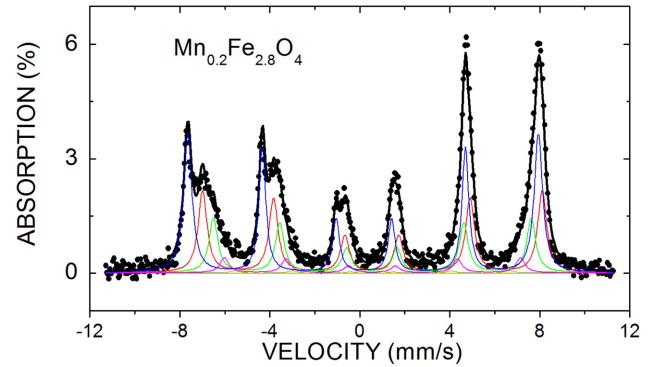


Fig. 4. (Color online) Mössbauer spectra of $Mn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ thin film at room temperature.

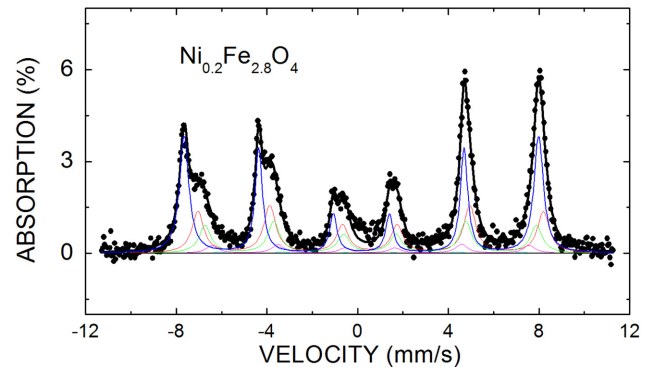


Fig. 5. (Color online) Mössbauer spectra of $Ni_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ thin film at room temperature.

M 종류변화에 대한 $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (M = Mn, Ni, Cu)의 CEMS 스펙트럼 결과를 각각 보여준다. Fe_3O_4 스펙트럼은 크게 두 set의 6선 hyperfine pattern으로 볼 수 있는데, 여기서 외곽 쪽의 비교적 날카로운 선폭을 보여주는 것이 A-자리의 Fe^{3+} 에 대한 부스펙트럼이고 안쪽 것이 B-자리의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 에 대한 것이다. 특히 B-자리의 경우는 비교적 큰 선폭을 잘 알려진 바와 같이 전자의 hopping으로 상온에서 $Fe^{2.5}$ 의 전하

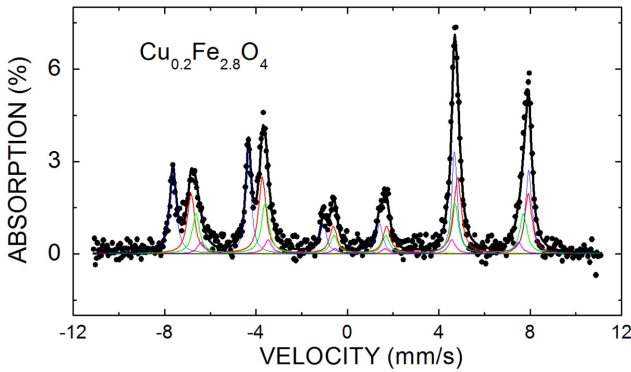


Fig. 6. (Color online) Mössbauer spectra of $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ thin film at room temperature.

상태를 갖는 것을 의미한다[2]. 한편 치환형 $\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Cu}$)의 CEMS 스펙트럼에서 B-자리 부스펙트럼 선폴이 크게 나온 것은 Fe^{3+} 의 초미세자기장이 주위의 B-자리에 6개 M^{2+} 이온들의 분포에 영향을 받아서 발생하는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 n 개의 M 이온이 주위에 존재할 때 초미세자기장은 $H_n = H_0 - n\Delta H$ 로 가정할 수 있다. 여기서 H_0 는 주변 B-자리에 M 이온들이 전혀 없는 경우의 초미세자기장값을 그리고 ΔH 는 B-자리의 Fe 한 개가 M 치환으로 감소 되는 초미세자기장 크기 변화를 각각 의미한다. n 개의 M 이온이 주위에 존재할 경우 B-자리 부스펙트럼은 다음과 같은 $P(n, x) = {}_6C_n (x/2)^n (1-x/2)^{6-n}$, <단, $x = 0.2$ > 확률값으로 세기가 나타날 것이다. 여기서 $x/2$ 는 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 에서 한 개 B-자리에 점유하는 M 이온의 평균 개수이다. B-자리 부스펙트럼 분석은 6개선의 선폴 I_j 는 같은 값을 갖고, 세기는 좌우 대칭이 되게 $A_j = A_{7-j}$ ($j = 1, 2, 3$) 구속조건을 주어 fitting을 시행하였다. 그 결과의 일부를 Table II에 나타내었다.

Fe_3O_4 의 경우 스펙트럼은 전형적인 Fe_3O_4 의 Mössbauer 결과로서 날카로운 스펙트럼을 보여주며, A-자리와 B-자리의 세기비 A_B/A_A 가 이론값 1.88에 가까운 1.95 값으로 나타났다.

Table II는 M 이온 치환에 따른 A-자리와 B-자리에 각각 대한 초미세자기장 H_{hf} 값의 변화를 보여 준다. Fe_3O_4 에서는 A-자리와 B-자리에 대하여 $H_{hf,A} = 496.1$ kOe, $H_{hf,B} = 460.9$ kOe로 각각 얻어졌는데, 이것은 다른 분말 시료들의 결과[2]와 잘 일치하는 것이다. M 이온 치환에 대하여 초미세자기장 H_{hf} 값의 감소는 M 이온이 B-자리의 Fe를 치환함으로써

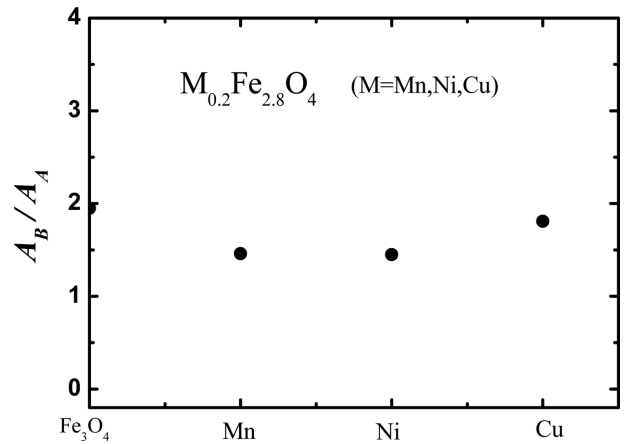


Fig. 7. Area ratio of the B subpectra to the A subpectra of $\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Cu}$) and Fe_3O_4 thin films.

발생된 교환 상호작용 변화의 결과로 보인다. 전기사중극자 shift ΔE_Q 값과 isomer shift δ 값의 변화 역시 Table II에 표시하였다. isomer shift 값은 대체로 Fe^{3+} 이온의 값을 보여준다. A-자리의 δ_A 값이 0.17 mm/sec로 전형적인 Fe^{3+} 의 값을 나타내는 반면에, B-자리의 δ_B 값이 비교적 큰 0.55 mm/sec 부근 값으로 나타난 것은 전자 hopping에 의한 $\text{Fe}^{2.5+}$ 전하값이 가능함을 암시한다. 전기 사중극자 shift 값의 경우도 Fe 이온이 사면체자리와 팔면체자리 차지하는 특성을 잘 보여준다.

Fe 이온의 site preference를 조사하기 위하여 사면체 (tetrahedral) 자리와 팔면체(octahedral) 자리에 대한 부스펙트럼들의 세기비 A_B/A_A 값의 변화를 조사하였다. Fig. 7는 분석 결과를 보여준다.

여기서 recoil free fraction의 비 f_B/f_A 는 0.94로 하여 계산하였다. M 이온이 B-자리의 Fe를 치환함으로써 B-자리에 대한 선폴이 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 B-자리 Fe 이온 원자핵의 초미세자기장에 주변의 6개의 B-자리에 위치하는 M 이온의 분포가 초미세상호작용에 영향 주어 발생된 것이라 할 수 있다. Fe_3O_4 의 경우 $A_B/A_A = 1.95$ 값으로 양이온 분포가 이론식 $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ 과 거의 일치하는 것으로 나타났다. $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 에서 만약 M 치환에 따른 양이온 분포가 $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{M}_{0.2}^{2+}\text{Fe}_{0.8}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ 가 된다고 가정하면, 이론적 세기비는 $A_B/A_A = (2-x/1)(f_B/f_A)$ 이 될 것이다. $x = 0.2$

Table II. Some of the Mössbauer results of $\text{M}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Cu}$) and Fe_3O_4 thin films at room temperature.

	H_A^a (kOe)	H_B^a (kOe)	ΔH (kOe)	δ_B (mm/s)	δ_A (mm/s)	$(\Delta E_Q)_B$ (mm/s)	$(\Delta E_Q)_A$ (mm/s)
Fe_3O_4	496.1	460.9		0.54	0.16	0.013	-0.011
$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	484.2	469.0	30.0	0.55	0.17	0.013	0.018
$\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	485.8	473.5	19.5	0.56	0.17	0.019	0.000
$\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$	483.7	458.8	13.6	0.54	0.17	-0.008	-0.014

^a Subscripts A and 0 indicate values at A sites and B sites with no diamagnetic neighbor atom, respectively.

의 세기비 A_B/A_A 계산값은 1.69 얻어지는데, 측정된 결과는 Mn과 Ni의 치환에서 $A_B/A_A \sim 1.45$ 로 계산값보다 다소 작은 값으로 나타났다. 이것은 Mn와 Ni 치환의 경우 recoil free fraction의 비 f_B/f_A 값이 0.94보다 작은 0.81 값을 갖는 것으로, Mn와 Ni 치환이 A와 B자리의 Debye 온도에 영향을 주어 발생된 것으로 해석된다. 한편 $Cu_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ 에서는 $A_B/A_A \sim 1.81$ 로 계산값보다 다소 큰 값으로 나타났다. 이것은 Cu 이온이 +2가 보다는 +1가와 +3가 이온으로 A-자리와 B-자리에 분포하여 발생된 것으로 보여진다.

IV. 결 론

$M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M = Mn, Ni, Cu$)와 Fe_3O_4 박막시료들을 sol-gel법으로 만들어 양이온 M 치환에 따른 Fe_3O_4 의 결정구조적 및 초미세 자기적 특성을 조사하였다. $M_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ($M = Mn, Ni, Cu$)와 Fe_3O_4 박막시료들은 스피넬구조로서 Ni 치환에 따라 격자상수값이 감소하였고 Mn과 Cu 치환에서는 증가되었다. CEMS 측정에서 $x = 0.2$ 의 M 이온 치환의 경우 B-자리의 Fe^{2+} 이온이 M^{2+} 이온으로 주로 치환되었다. 부스펙트럼들의 세기비 A_B/A_A 는 계산값 1.69와 측정값에 다소 차이가 있었으며, 이것은 Mn와 Ni 치환이 A와 B자리의 Debye 온도에 영향을 주어 발생된 것을 시사한다. B-자리 부스펙트럼의 비교적 큰 선폭값은 M 이온 치환에 기인한 B-자리의 M 이온분포가 초미세 상호작용에 미치는 효과를 초미세자기장 분포로 분석하였다.

감사의 글

이 연구는 인천대학교 2009년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음. 이에 감사를 드린다.

References

- [1] P. Poddar, T. Fried, and G. Markovich, Phys. Rev. B **65**, 172405 (2002).
- [2] K. Kriebel, T. Schaeffer, J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, and J. E. Synder, J. Appl. Phys. **97**, 10F101 (2005).
- [3] J. H. Lee, J. T. Jang, J. S. Choi, S. H. Moon, S. H. Noh, J. W. Kim, J. G. Kim, I. S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, Nature Nanotech. **6**, 418 (2011).
- [4] K. Simeonidis, C. Martnez-Boubeta, L. Balcells, C. Monty, G. Stavropoulos, M. Mitrakas, A. Matsakidou, G. Vourlias, and M. Angleakeris, J. Appl. Phys. **114**, 103904 (2013).
- [5] D. L. Peng, T. Asai, N. Nozawa, T. Hihara, and K. Sumiyama, Appl. Phys. Lett. **81**, 4598 (2002).
- [6] H. N. Ok and B. J. Evans, Phys. Rev. B **14**, 2956 (1976).
- [7] C. S. Lee and D. Kim, J. Kor. Phys. Soc. **49**, 608613 (2006).
- [8] A. Kozłowski, P. Metcalf, Z. Kakol, and J. M. Honig, Phys. Rev. B **53**, 15113 (1996).
- [9] P. M. Persoons and E. De Grave, Solid State Commun. **72**, 977 (1989).
- [10] J. L. Dormann, T. Merceron, P. Renaudin, and V. A. M. Brabers, J. de Phys. Colloq. **41**, C1-177 (1980).
- [11] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, and J. Z. Jiang, J. Appl. Phys. **84**, 1102 (1998).
- [12] Q. M. Wei, J.-b. Li, Y.-j. Chen, and Y.-s. Han, Mater. Charact. **47**, 247 (2001).
- [13] S. A. Mazen and B. A. Sabrah, Thermochim. Acta **105**, 1 (1986).
- [14] R. D. Shannon. Acta Crystallographica **A32**, 751 (1976).