

## 반응성 때려내기 방법에 의한 스피넬 형 $ZnCo_2O_4$ 박막의 성장과 전기적 물성

송인창 · 김현중\* · 심재호 · 김효진<sup>†</sup> · 김도진 · 임영언 · 주용길\*

충남대학교 재료공학과  
\*한국과학기술원 재료공학과

## Growth and Electrical Properties of Spinel-type $ZnCo_2O_4$ Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering

In Chang Song, Hyun Jung Kim\*, Jae Ho Sim, Hyojin Kim<sup>†</sup>, Dojin Kim,  
Young Eon Ihm and Woong Kil Choo\*

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764

\*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science  
and Technology, Daejeon 305-701

(2003년 7월 9일 받음, 2003년 8월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** We report the synthesis of cubic spinel  $ZnCo_2O_4$  thin films and the tunability of the conduction type by control of the oxygen partial pressure ratio. Zinc cobalt oxide films were grown on  $SiO_2(200\text{ nm})/Si$  substrates by reactive magnetron sputtering method using Zn and Co metal targets in a mixed  $Ar/O_2$  atmosphere. We found from X-ray diffraction measurements that the crystal structure of the zinc cobalt oxide films grown under an oxygen-rich condition (the  $O_2/Ar$  partial pressure ratio of 9/1) changes from wurtzite-type  $Zn_{1-x}Co_xO$  to spinel-type  $ZnCo_2O_4$  with the increase of the Co/Zn sputtering ratio,  $D_{Co}/D_{Zn}$ . We noted that the above structural change accompanied by the variation of the majority electrical conduction type from n-type (electrons) to p-type (holes). For a fixed  $D_{Co}/D_{Zn}$  of 2.0 yielding homogeneous spinel-type  $ZnCo_2O_4$  films, the type of the majority carriers also varied, depending on the  $O_2/Ar$  partial pressure ratio: p-type for an  $O_2$ -rich and n-type for an Ar-rich atmosphere. The maximum electron and hole concentrations for the  $ZnCo_2O_4$  films were found to be  $1.37 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  and  $2.41 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ , respectively, with a mobility of about  $0.2\text{ cm}^2/Vs$  and a high conductivity of about  $1.8\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

**Key words** transition metal oxides, zinc cobalt oxide,  $ZnCo_2O_4$ , spinel, conduction type

### 1. 서 론

전이금속산화물(transition metal oxide)은 매우 흥미로운 물질 군 가운데 하나로서 아주 다양한 구조와 물성과 현상을 나타낸다.<sup>1,2)</sup> 금속 원소와 공유결합 반도체와 이온결합 절연체와 구별되는 전이금속산화물의 특색을 이루는 특별한 물성들은 여러 인자에서 기인한다. 우선, d-전자 전이원소 산화물은 좁은 전자띠(전자띠 간격은 대략 1~2 eV)를 가져 전자 상관관계 효과(correlation effect)가 중요한 역할을 한다. 또한, 산소의 편극성(polarizability)이 중요한 인자로서, 여기서는 꼭 찬  $p^6$  배치의 산소이온  $O^{2-}$ 가 전이금속산화물에서의 산소 상태를 정확하게 기술하지 않으므로  $p^5$  배치의 O와 같은 것들을 고려해야만 한다. 여러 전이금속산화물들은 사실상 삼차원이 아닌 이차원적 특색을 나타내기도 한다. 그 결과, 전이금속

산화물이 나타내는 전기적 물성과 자기적 물성의 범위는 경이적이다. 한쪽 끝에는 금속 성질을 띠는 산화물(예컨대,  $RuO_2$ )이 있으며, 다른 쪽 끝에는 절연 행동을 보이는 유전체(이를테면,  $BaTiO_3$ )가 있다. 자성 이온의 조합에 따라 강자성( $CrO_2$ )과 페리자성( $Fe_3O_4$ ), 반강자성( $NiO$ ) 등의 다양한 자기적 특성이 나타난다. 전이금속산화물에서 무엇보다도 놀라운 발견은 구리화합물(cuprates)<sup>3,4)</sup>에서의 고온초전도 현상 발견과 망간화합물(manganates)<sup>5,6)</sup>에서의 초거대자기저항(CMR, colossal magnetoresistance) 현상을 들 수 있다. 이와 같이 다양한 특색에 힘입어 전이금속산화물은 특별한 주목을 받을 가치가 있다.

지난 수십 년 동안 여러 형태의 복잡한 결정 구조를 지니는 전이금속산화물들이 꾸준히 발견되고 있다. 그 중에서 스피넬(spinel) 구조는 유명한 페로브스카이트(perovskite), 파이로클로(pyrochlore), 육방 페라이트(hexagonal ferrite) 구조 등과 함께 전이금속산화물에서 중요한 결정구조이다. 화학식이  $AB_2O_4$ 인 스피넬 형 산화물 구조에서 산

<sup>†</sup>E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr

소 음이온들은 면심입방(fcc, face-centered cubic) 밀집쌓임(close packing)을 형성하고 금속 양이온들은 8개의 사면체(tetrahedron) A자리와 16개의 팔면체(octahedron) B 자리를 채운다.<sup>7)</sup> 여기서,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 와  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 는 대표적인 스피넬 산화물 자성 절연체로서  $\text{Cr}_3^+$ ,  $\text{Mn}_3^+$ 와  $\text{Fe}_3^+$  자성 이온들이 B자리를 채워 모퉁이가 맞닿은 사면체 네트워크를 형성한다. 최근에 이러한 사면체 스펀 네트워크와 연관된 “기하학적 찢찢땀(geometrical frustration)” 현상<sup>8,9)</sup> 덕분에 이 물질들에 대한 관심이 새롭게 일어났다.  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 는 입방 스피넬로 살상상수(lattice constant)가 각각  $a = 8.327 \text{ \AA}$ 과  $8.416 \text{ \AA}$ 인 반면에  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 는 야안-텔러 효과(Jahn-Teller effect)로 인해 살상상수가  $a = 8.087 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.254 \text{ \AA}$ 인 정방구조( $c/a > 1$ )를 나타낸다.<sup>10)</sup> 입방 스피넬  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 는 아주 낮은 반강자성 전이온도(각각  $T_N = 15 \text{ K}$ 와  $9 \text{ K}$ )를 가지는 반면에 정방구조의  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 는  $\sim 200 \text{ K}$ 의 높은 넬 온도(Neel temperature)를 나타낸다.<sup>10)</sup> 한편, 이 물질들과는 대조적으로 입방 스피넬  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (격자상수  $a = 8.047 \text{ \AA}$ )<sup>11)</sup>에 대한 연구 결과는 보고된 것이 거의 없다.

이 논문에서 우리는 반응성 마그네트론 때려내기(reactive magnetron sputtering) 방법에 의한 입방 스피넬  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 성공적인 성장에 대하여 보고하고, 박막 증착 조건이 박막의 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 특히, 증착 시 산소 분압에 따라  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 전도형을 n-형 혹은 p-형으로 조절할 수 있다는 실험적인 증거를 제시하고자 한다. 스피넬 형 전이금속산화물 대부분이 절연체라는 사실을 감안하면, 이 결과는 상당히 주목할 만하다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 Si(100) 웨이퍼를 인공 산화시켜  $2000 \text{ \AA}$  두께의  $\text{SiO}_2$ 가 형성된 기판 위에 아연과 코발트 금속 타겟을 사용하여 반응성 동시 때려내기(reactive cosputtering) 방법으로 대략  $2000 \text{ \AA}$  두께의 아연 코발트 산화물 박막을 증착하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는  $7 \text{ cm}$ , 기판 온도는  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 증착 시간은 60분으로 고정하였다. 아연 타겟은 RF 형태로 전력을  $100 \text{ W}$ 로 고정하여 증착하였으며, 코발트 타겟은 DC 형태로 증착하였는데 파워를  $15 \sim 220 \text{ W}$  범위에서 변화시켜 박막 시편의 조성을 조절하였다. 진공 용기의 증착 전 기본 압력은  $1.6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ , 증착 압력은  $10 \text{ mTorr}$  로 고정하였으며, 증착 중 Ar과  $\text{O}_2$  기체의 분압 비율은 1:9부터 9:1까지 변화시켰다. 제조된 박막의 결정 구조와 미세 구조는 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction) 실험과 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 실험을 통하여 각각 분석하였다. 박막의 전기적 특성 조사를 위해 van der Pauw 방법을 이용한 홀(Hall) 측정을 통하여 전기적 나르개(carrier)의 밀도(density)와 이동도(mobility)와 형(type)을 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

먼저 기판 온도를  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 진공 용기 내의 아르곤 기체와 산소 기체의 분압비는 1/9로 유지한 상태에서 산소 분압이  $9.0 \text{ mTorr}$ 인 산소가 풍부한 성장 조건에서 아연과 코발트 금속 타겟의 때려내기 출력비( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ )을 변화시키며 증착한 박막의 X-선 회절 무늬를 Fig. 1에 나타내었다. 때려내기 출력비  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 가 0.1에서 1.8까지 증가함에 따라 우르짜이트(wurtzite) 구조의 순수한  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  합금 단일 상에서  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  합금상과 CoO 이차 상이 혼합된 불균질 상을 거쳐  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  합금상과 스피넬(spinel) 구조의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  화합물 상이 더불어 공존하는 영역이 순차적으로 관찰되었다. 출력비  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 가 0.6 이상에서 spinel 구조의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  화합물 상이 나타나기 시작하였으며,  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} \geq 2.0$ 에서 마침내 순수한  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  단일상 박막이 형성되었다.  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} = 2.0$ 에서 (111) 방향으로 우선 배향한  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막을 얻은 반면에  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} = 2.2$ 에서는 spinel 구조의 (311) 회절선( $2\theta = 36^\circ$ )이 새롭게 관찰되어  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 결정 배향성이  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 의

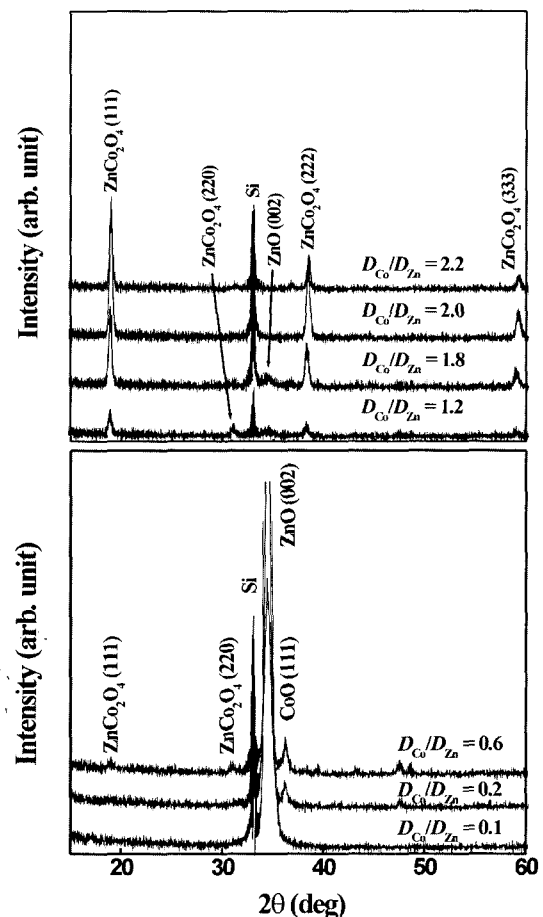


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zinc cobalt oxide thin films for various sputtering power ratios ( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ ) of Zn and Co metal targets in a mixed atmosphere of Ar and  $\text{O}_2$  gases with an oxygen partial pressure of  $9.0 \text{ mTorr}$ . The total deposition pressure and the substrate temperature were fixed at  $10 \text{ mTorr}$  and  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively.

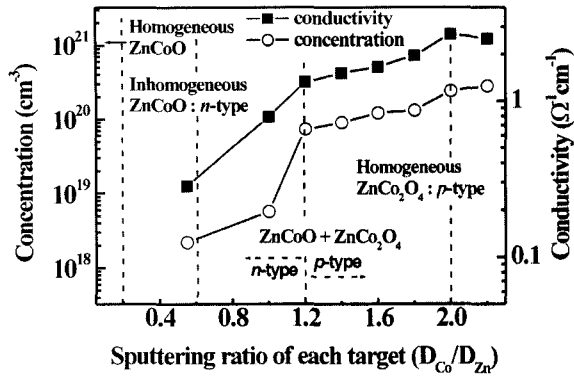


Fig. 2. Electrical conductivity, carrier type and carrier concentration in zinc cobalt oxide films deposited for various sputtering power ratios ( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ ) with a fixed  $\text{O}_2$  partial pressure of 9.0 mTorr. The growth phase diagram of the zinc cobalt oxide films is also presented.

값에 따라 변화함을 확인하였다.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타난 각각의 박막 시편에 대하여 전기적 물성을 측정된 결과를 보여준다. 여기에 X-선 회절 실험의 분석으로 결정된, 때려내기 출력비  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 에 따른 성장 상태도를 함께 요약하였다.  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} < 0.4$ 의 조건에서는 증착한 박막 시편의 저항이 너무 커 홀 측정을 할 수 없었다.  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 의 값이 대략 1.2 이하에서는 다수 나르개(majority carrier)가 n-형, 즉 전자였으며,  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} \geq 1.2$ 에서는 다수 나르개가 p-형, 즉 양공(hole)임을 확인하였다. 이러한 결과는 때려내기 출력비  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 의 값이 증가함에 따라 n-형의  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  합금상의 양이 줄어드는 한편 p-형의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  화합물 상의 양이 증가한다는 X-선 회절 관찰 사실에서 이해할 수 있다. 또한,  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 의 값이 커짐에 따라 나르개 농도(carrier concentration)의 증가와 더불어 전기전도도(electrical conductivity)의 값이 증가하였는데, 나르개의 이동도는  $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에서  $0.35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  정도로 큰 변화가 없어 전기전도도의 증가는 나르개 농도 증가에 따른 것으로 생각된다.  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} = 2.0$ 에서 증착한 순수한 p-형  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막에서  $p = 2.41 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 아주 높은 나르개 농도를 얻을 수 있었으며, 전기전도도는  $1.51 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 였고 이동도(mobility)는  $0.287 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였다.

여기서 우리는 스피넬 구조의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막에서 양공 캐리어의 원천에 대한 이해와 함께  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 의 나르개 특성을 고찰하고자 균질한  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막이 얻어진 조건 ( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}} = 2.0$ , 기판온도는  $600^\circ\text{C}$ , 증착압력은 10 mTorr)에서 산소 분압을 1.0 mTorr에서 9.0 mTorr까지 바꿔가며 박막을 제조하였다. Fig. 3은 산소 분압에 따른  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 X-선 회절 무늬들을 나타낸다. 우리가 실험한 조건 모두에서 불순물 상이 전혀 없는 스피넬 형  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  단일상 박막을 얻었다. 산소 분압을 1.0 mTorr(아르곤 기체와 산소 기체의 분압비  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 9/1$ )에서 9.0 mTorr( $\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/9$ )까지 변화시킴에 따라  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (311) 회절선이 일부 관찰되어 박막의 배향에 약간의 변화가 있음을 확

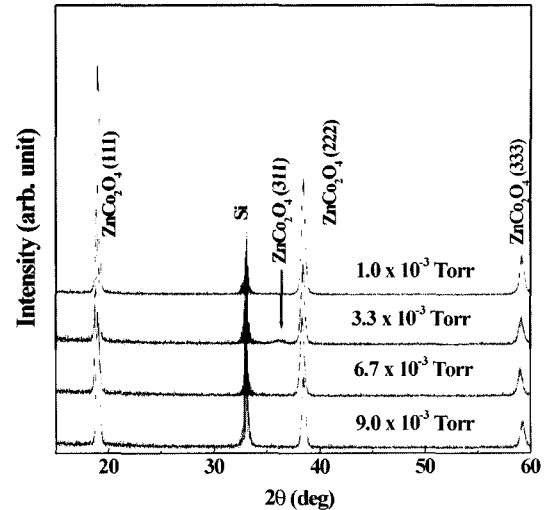


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of cubic spinel  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  films for various  $\text{O}_2$  partial pressure at a fixed sputtering power ratio  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$  of 2.0.

인하였으나 전체적으로는  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 가 (111) 방향으로 우선 정렬함을 알 수 있었다. 이는 스피넬 구조에서 (111) 방향이 꼭채우는(closed-packed) 방향임을 고려하면 자연스럽게 이해된다.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타난 몇몇 박막 시편들의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지를 보여준다. 진공 용기 안의 산소 분압이 커짐에 따라 결정립 크기(grain size)가 작아지는 경향과 함께 결정립 모양이 약간 바뀌기는 하였지만, 미세구조에서 특기할 만한 변화는 관찰할 수 없었다. 산소 분압이 9.0 mTorr( $\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/9$ )의 경우, 결정립 크기는 대략 44.5 nm였으며 표면(Fig. 4(c))과 단면(Fig. 4(d)) 사진에서 확인할 수 있듯이 기둥 모양으로 성장한 치밀한 박막을 얻었다. 또한, 증착된 박막과 기판과의 계면은 아주 깨끗하여  $\text{SiO}_2$  층과  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  층 사이에 아무 반응도 일어나지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 스피넬 형의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막에서 산소 분압에 따른 전기적 특성의 변화를 보여준다. 여기에서 가장 주목할 만한 사실은  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 는 고유하게 n-형 전도특성만 보이는  $\text{ZnO}$ 나  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 와 달리 n-형과 p-형 특성 둘 다를 나타내며 전기전도도 및 다수 나르개 형과 밀도를 산소 분압을 통하여 체계적으로 조절할 수 있다는 것이다. 이는 전자소자와 광전자소자용 재료에 아주 유리한 특성이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 산소 분압이 6.67 mTorr 이하의 영역에서는 n-형이 관찰되었고 대략 8.5 mTorr 이상의 산소 기체가 상당히 풍부한 분위기에서는 p-형이 관찰되었다. 다수 나르개 형이 산소 분압에 의존한다는 사실은, 물론 보다 심도 있는 연구가 필요하지만, 스피넬 형  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 의 나르개 원천이 산소 공공(n-형)과 산소 틸새이온(p-형)과 같은 산소 유도 결함들을 강하게 시사한다. 산소 분압이 낮은 영역에서는 주개(donor) 역할을 하는 결함들이 지배적으로 생성되어 n-형 전도가 관찰되고, 산소 분압이 커짐에 따라 주개 농도가 줄어들어 마

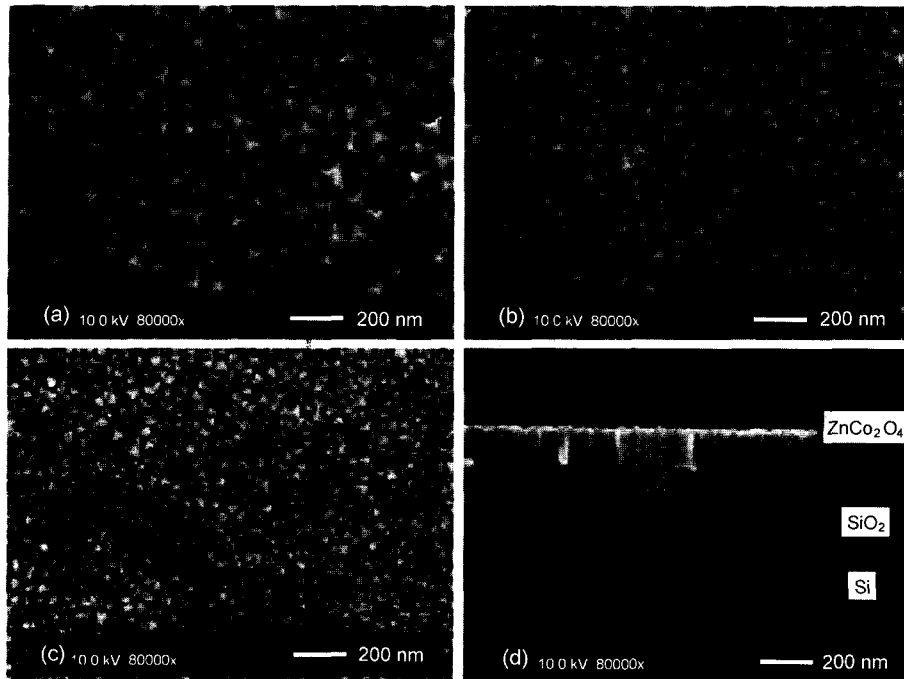


Fig. 4. SEM micrographs of cubic spinel  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  films grown under various  $\text{O}_2$  partial pressures (a) 1.0 mTorr, (b) 6.7 mTorr, (c) 9.1 mTorr and (d) 9.1 mTorr, respectively, for a fixed  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$  of 2.0.

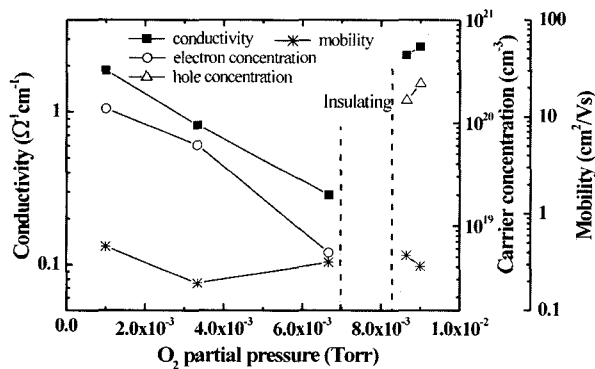


Fig. 5. Electrical conductivity, carrier concentration and mobility in cubic spinel  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  films for various  $\text{O}_2$  partial pressure at a fixed sputtering power ratio  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$  of 2.0.

침내 높은 산소분압 영역에서 받개(acceptor) 역할을 하는 결함들이 지배적으로 생성되어 n-형에서 p-형으로 바뀌는 것으로 이해할 수 있다. 또한, 산소 분압이 대략 7 mTorr 보다는 크고 8 mTorr 보다는 작은 전이영역(transition region)에서는 홀 측정이 불가능할 정도로 저항이 큰 절연  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막이 얻어졌는데, 이는 증착 시 산소 분압이 증가함에 따라 다수 나르개 형이 n-형(전자)에서 p-형(양공)으로 변하는 과정에서 주개와 받개의 보정(compensation)에서 기인하거나 주개와 받개 역할을 하는 결함들 모두의 농도가 낮은 데서 기인하는 것으로 판단된다. 우리가 제조한  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 경우, n-형에서는 최대  $1.37 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , p-형에서는 최대  $2.41 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 만큼이나 높은 나르개 농도를 얻었으며, 전기 전도도는 각각  $1.865 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 와  $2.681 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 였다. 나르개 이동도는

n-형과 p-형 모두에서 약 0.2에서  $0.5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 큰 변화가 없었다.

#### 4. 결 론

이 논문에서 우리는 반응성 마그네트론 때려내기 방법에 의한 입방 스피넬  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 성장과 산소 분압비 조절을 통한 전도 형의 조절가능성을 보였다. 주어진 산소 분압비에서 아연과 코발트 금속 타겟의 때려내기 출력비( $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ )를 조절함에 따라 우르짜이트 구조의  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  상에서 입방 스피넬 구조의  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  상을 얻은 한편,  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Zn}}$ 의 값이 고정된 조건에서 산소 분압비의 변화는 스피넬 상 형성에 별 영향을 주지 않았다. 이 사실은 스피넬 형  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  합성에 산소 분압비보다는 금속 타겟의 때려내기 출력비가 더 중대한 역할을 함을 보여준다. 그렇지만, 다수 나르개의 형과 농도는 산소 분압비에 결정적으로 의존함을 알 수 있었다. 작은 산소 분압비에서는 n-형, 많은 산소 분압비에서는 p-형  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 가 얻어져 증착시의 분위기 조절을 통해  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  박막의 운반자의 형과 양을 조절할 수 있음을 확인하였다. 이 사실은  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 가 전자소자나 광전자소자용 재료로서 유용하게 쓰일 수 있음을 시사한다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국과학재단 지정 충남대학교 고기능성자성재료연구센터의 지원과 2003년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었습니다. 홀 측정을 위해 많은 도움을 주신

한국전자통신연구소 노희남 연구원께 깊은 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. C. N. R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, New York, USA (1998).
2. P. A. Cox, *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*, Clarendon Press, Oxford, England (1992).
3. C. N. R. Rao, *Chemistry of High-Temperature Superconductors*, World Scientific, Singapore (1991).
4. B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and D. Groult, *Crystal Chemistry of High Tc Superconducting Oxides*, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland (1991).
5. C. N. R. Rao and B. Raveau, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, Singapore (1998); C. N. R. Rao, A. Arulraj, A. K. Cheetham and B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R83 (2000).
6. J. M. D. Coey, M. Viret and S. von Molnar, *Adv. Phys.*, **48**, 167 (1999).
7. S. Krupicka and P. Novak, in *Ferromagnetic Materials*, ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 1982), Ch. 4.
8. A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 453 (1994).
9. P. Schiffer and A. P. Ramirez, *Comments Condens. Matter Phys.*, **18**, 21 (1996).
10. J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, p. 202, John Wiley & Sons, New York, USA (1963).
11. F. K. Lotgering, *Philips Res. Repts.*, **11**, 190 (1956).