

유리결정화에 의한 Ferroxlana $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 미세 단결정의 제조

김성재 · 김동호 · 김태욱

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

(1992년 7월 8일 접수)

Preparation of Fine Single-Crystalline Particles of Ferroxlana, $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ from Crystallization of Glass

Seung-Jae Kim, Dong-Ho Kim and Tae-Ok Kim

Department of Inorganic Materials Pusan National University

(Received July 8, 1992)

요 약

Ferroxlana 단결정 미분체를 제조하기 위한 기초 연구로서 $BaO-B_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$ 계 유리로부터 유리결정화법으로 제조된 ferroxlana의 자기적 특성에 관하여 고찰하였다. $1350^\circ C$ 에서 철제 쌍로라로부터 급냉된 시편은 대부분 비정질이였으며, 이로부터의 결정화는 다단계로 일어났으며, 이때 결정화된 ferroxlana는 비정질 matrix내에서 $900^\circ C$ 에서 안정하고 $950^\circ C$ 에서 분해가 시작되었다. 재결정화된 입자의 형태는 조성 및 결정화 조건에 따라서 제어할 수 있었고, 추출된 ferroxlana 입자의 조성분석 결과 2~3% Fe^{2+} 가 Zn^{2-} 을 치환하고 있었으며, 포화자화, 보자력 그리고 Curie 온도는 각각 34 emu/g, 10 Oe, 425 K였다.

ABSTRACT

As the fundamental research of preparation of fine single crystalline ferroxlana by means of glass-crystallization methods using steel twin-roller the properties of ferroxlana extracted from crystallized glass were studied. Most of all the specimens quenched by twin-roller at about $1350^\circ C$ were glass phase, the crystallization of these glass had multi-steps and ferroxlana phase was only stable until $900^\circ C$, began to be decomposed from about $950^\circ C$ in glass. The morphology of particle could be controlled by the composition and crystallization condition, and Zn^{2+} was replaced by reduced Fe^{2-} which is 2~3% contents of total Fe. Ferroxlana extracted had such magnetic properties as $M_s=34$ emu/g, $M_{HC}=10$ Oe and Curie Temperature, $T_c=425$ K.

1. 서 론

GHz대의 자심재료와 mm과의 전파흡수체, 고주파자기기록용 head 등으로 유망시되는 ferroxlana $Zn_2Y(Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22})$ 의 제조에 관하여서는 이미 많은 연구가 이루어져 왔다. Savage¹⁾ 등과 Verweel²⁾은 $NaFeO_2$ 또는 $2BaO \cdot B_2O_3$ flux 용융액을 서서히 냉각시켜 Zn_2Y 단결정을 얻었으며, Aucoin³⁾ 등, 藤山⁴⁾와 Toikdor⁵⁾는 flux 용융액으로부터 결정종자를 인상시켜 단결정을 성장시켰다. 그러나 이러한 단결정에도 Zn-spinel를 비롯한 여러가지 상이 다량 혼재되어 실제 순수한 Zn_2Y 단결정을 얻기 힘들고 대량생산에도 어려움이 있다. 다결정체 Zn_2Y

제조에 관하여서는 Jonker⁶⁾ 등, Stuijt⁷⁾ 등, 山本⁸⁾ 등이 보고한 바가 있다. 그러나 이들 모두 재래식 방법으로써 분쇄 및 혼합시 불순물의 혼입이 용이하고 분말 입자가 조대하며 소결온도가 높아져 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ 의 환원에 의한 탈산소로 격자결함과 공공이 생겨 투자율이 감소된다. 또 이온의 이동에 의한 비저항의 감소로 소용돌이 전류에 의한 고주파 손실과 시간에 따라 자성 특성이 저하되는 현상이 생기고 ZnO의 증발로 격자가 파괴되어 새로운 물질이 생성되는 등의 결점이 있다. 이것을 개선하기 위하여 김태욱⁹⁾은 $\delta-FeOOH-BaCO_3-Zn(OH)_2$ 계를 이용한 공침법을 통하여 단일의 Zn_2Y 제조에 성공한 것으로 보고한 바가 있다. 이 보고에 의하면 단일상을

Table 1. Composition of Glasses (mol%)

Series	BaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO
A	36.0-40.0	12.8-14.3	30.8-34.3	11.4-20.5
B	38.0-42.1	14.3-15.8	28.6-31.6	10.5-19.5
C	40.0-43.9	15.6-17.1	26.7-29.3	9.8-17.8
D	41.7-45.5	16.7-18.5	25.0-27.3	9.1-16.7
E	43.1-46.8	17.7-19.1	23.5-25.5	8.5-15.7
F	44.4-48.0	18.5-20.0	22.2-24.0	8.0-14.8
G	45.6-49.1	19.3-20.8	21.1-22.6	7.6-14.0

얻는다는 성공하였으나 입자들이 서로 융착되어 있어 자기장하에서의 고배향성형 등 응용면에는 어려움이 있다. 만약 단결정의 입자를 서로 분리된 상태로 얻을 수 있다면 이를 자기장하에서 배향성형 후 소결하거나 또는 자성도료화하여 초고주파대의 자심재료, 고밀도 기록용 헤드와 mm과 전파흡수체 등의 응용이 가능하게 된다. 그리고 용도에 따라 요구되어지는 분말의 형태, 크기 등을 제어할 수 있다면 더 높은 효율성을 갖게 될 것이다. 본 연구에서는 유리결정화법을 이용하여 분산된 단결정 Zn₂Y 분체의 제조와 입자의 형태제어에 관한 기초적인 실험을 하였다.

2. 실험

2.1. 시료조합 및 제작

유리결정화법에 의한 M-, W-type 육방정계 ferrite 입자의 제조에 관한 연구는 Haberey¹⁰⁾ 등에 의해서 보고되고 있으나 Y-type에 관해서는 미비한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 단결정 육성에 관하여 보고된 조성을 참고로 하여 실험조성 영역을 선택하였다.

Table 1과 같은 조성으로 GR급 H₃BO₃, BaCO₃, ZnO와 Fe₂O₃를 benzene과 함께 24시간 습식 ball-milling하여 얻어진 slurry를 건조한 다음 원판 형태로 성형한 후 750°C에서 2시간 하소하여 CO₂와 H₂O를 탈기시켰다. Shirk¹⁰⁾ 등에 의하면 Fe³⁺→Fe²⁺으로의 환원량이 1350°C에서 45분간의 용융에 의하여 약 6%가 되므로 Fe²⁺량을 가능한 억제하기 위하여 본 연구에서는 조성에 따라 1300°C 부근에서 2시간 용융한 후 철제쌍 roller(Φ290 mm, rpm : max 3600)로써 급냉시켜 비정질화하였다. 결정화 온도 주위에서 승온속도를 변화시키며 열처리하여 Zn₂Y 결정을 석출시킨 후 산처리 과정을 통하여 Zn₂Y 분말을 추출하였다.

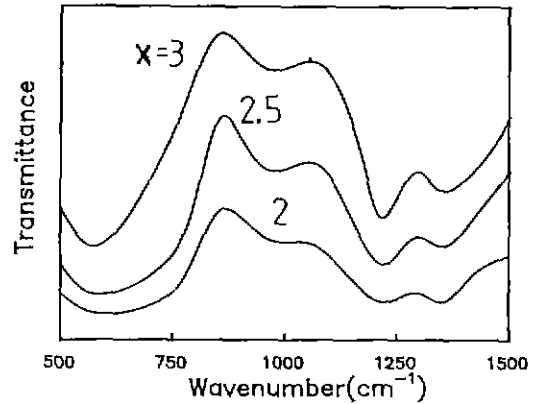


Fig. 1. Infrared spectra of the 10BaO-xZnO-4B₂O₃-6Fe₂O₃ glasses.

2.2. 측정

급냉된 시편 및 결정화된 입자의 결정구조를 XRD (CuKα)로써 확인하였으며, 비정질 시편의 유리구조를 조사하기 위해서 FTIR (Plaris사)을 이용하였다. 그리고 제조된 비정질 시편의 Zn₂Y 결정화 온도를 조사하기 위해서 DTA를 행하였으며, 결정화된 시료로부터 추출한 Zn₂Y 분말의 형태를 SEM으로써 관찰하였다. EDS, ICP를 이용하여 추출한 Zn₂Y 분말의 화학적 조성을 확인하였으며, KMnO₄ 용액 적정법을 이용하여 Fe²⁺량을 측정하였다. 그리고 온도가변형 VSM으로 Zn₂Y 분체의 자기적 특성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 급냉 BaO-B₂O₃-ZnO-Fe₂O₃계 조성

본 연구에서 채택된 모든 시료들은 1300~1350°C에서 용해되었으며 용해된 시료들의 유동성은 매우 양호하였다. A, B, C계열 조성의 급냉시료는 주로 ZnFe₂O₄, BaFe₂O₄의 간단한 spinel 결정구조가 관찰되었으며, D, E, F, G계열 조성의 경우는 결정 석출없이 비정질로 관찰되었다. 일정 B₂O₃-BaO량에 대하여 Zn량의 증가는 시편의 비정질화를 어렵게 하는 경향이 있었으며 FTIR 분석 결과 ZnO 증가에 따라 유리구조내 비가교 산소를 3배 위하는 orthoborate(1150 cm⁻¹) 구조와 3배위와 4배위를 동시에 가지고 있는 diborate(920 cm⁻¹) 구조가 발달됨을 확인할 수 있었으며, 4배위를 가지고 있는 metaborate(730 cm⁻¹) 구조는 관찰되지 않았다. 여기에서 여분의 Zn는 본 실험 조성계의 비정질내에서 glass-modifier로

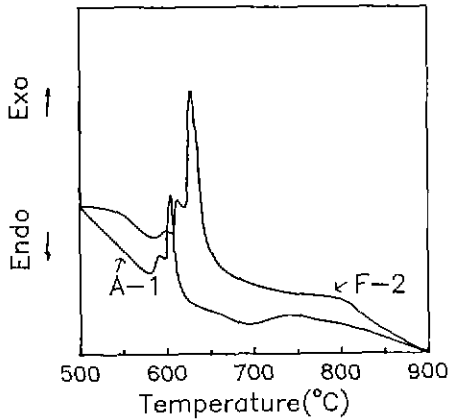


Fig. 2. DTA curves of amorphous samples A-1, F-2.

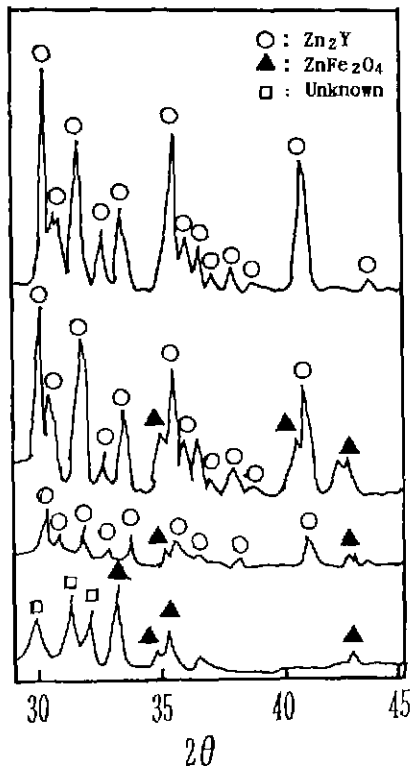


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of F-2 heated at (a) 700, (b) 800, (c) 850, (d) 900°C.

작용하여 유리내 비가교 산소 수를 증가시키게 된 것으로 추측된다.

3.2. $BaO-B_2O_3-ZnO-Fe_2O_3$ 계 조성의 결정화

비정질 Zn_2Y 의 결정화 온도를 알기 위하여 A, F계열

Table 2. The I/I_0 , d-value of Unidentified Phase for Sample of (a) A-1, (b) F-2 at 1000°C

a		b	
I/I_0	d	I/I_0	d
50	3.7983	100	7.8935
		95	7.7549
100	2.8823	43	3.9481
		31	3.9139
20	2.7859	15	2.9760
		30	2.6496
20	2.4086	49	2.6195
		6	2.5335
13	2.3074	5	2.3018
17	2.2254	6	2.2045
		78	1.9632
12	2.1204	5	1.6195
55	1.6515	13	1.4890
		4	1.3313
15	1.6195	6	1.3136

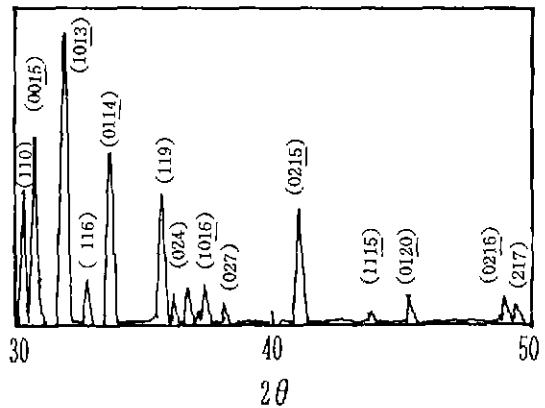


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of sample F-2 crystallized at 900°C.

급냉시료들은 DTA를 통하여 열분석한 결과는 Fig. 2와 같다. A, F계열 시료의 각각에 대해서 598, 632°C 에서 뚜렷한 발열 peak가 관찰되었으며, 735, 785°C 부근에서 미소한 기울기 변화가 각각 관찰되었다. 이러한 미소 기울기 변화는 앞서 생성된 중간 상의 분해와 ferroxpiana 생성간에 에너지 출입의 상호 상쇄 효과에 기인한다고 생각된다.

위의 열분석 결과를 확인하기 위하여 F시료에 대하여 결정화온도 700, 800, 850, 900°C 에서 열처리한 후 XRD

분석한 결과 600, 700°C에서 spinel 및 미확인 결정이 관찰되었으며, 800°C에서 Zn_2Y 결정이 나타나기 시작하여 850°C에서 주 결정은 Zn_2Y 이며 spinel 결정도 잔존하였다. 그리고 900°C에서는 Zn_2Y 결정만이 관찰되었다(Fig. 3). A시료의 경우 중간과정에서의 주 결정과 부 결정간의 양적 관계는 다소 차이가 있었으나 Zn_2Y 결정의 안정영역은 F시료와 동일하였다.

그러나 1000°C에서 결정화한 시료에서는 Zn_2Y 결정이 소멸되고 새로운 미지의 상이 확인되었다(Table 2). 따라서 유리결정화시 Zn_2Y 결정의 안정영역은 flux($BaO-B_2O_3$)량 변화에 큰 의존성을 갖지않고 900°C 부근임을 확인했다. 한편 A, F시료에 대해서 XRD를 이용하여 입자의 배향성을 관찰한 결과 F시료의 최대 회절강도 면은 (1013)으로서 a-c면에 약간 기울어진 면에 해당되며 이

와 유사 방향의 면지수도 높은 회절강도를 나타내었다(Fig. 4). 따라서 F시료 입자의 형태는 판상비가 낮고 c축에 약간 경사진 방향으로 면이 성장함을 알 수 있었다. 그러나 A시료의 경우 무배향시료(최대 회절강도 면: (110))에 대하여 측정된 ASTM card¹¹⁾와 거의 일치하는 경향을 보여주고 있었다.

유리상내에서 Zn_2Y 결정의 열적인 안정성을 형태면에서 관찰하여 보면 Fig. 5와 같다. 원자의 이동을 매우 활발하게 하기 위하여 유지온도를 950°C로 한 후 유지 시간에 따라서 시료를 급냉하여 결정의 형태를 관찰하였다. 950°C에서 최초 10분 후 결정은 c축 방향으로 성장한 형태로 크기는 약 4 μm 정도였으며, 그 후 20~30분 경과시 매우 납작한 육각 판상을 보여주고 있었으며, 60분 경과시 결정의 형태는 삼각형 및 매우 작은 구형의

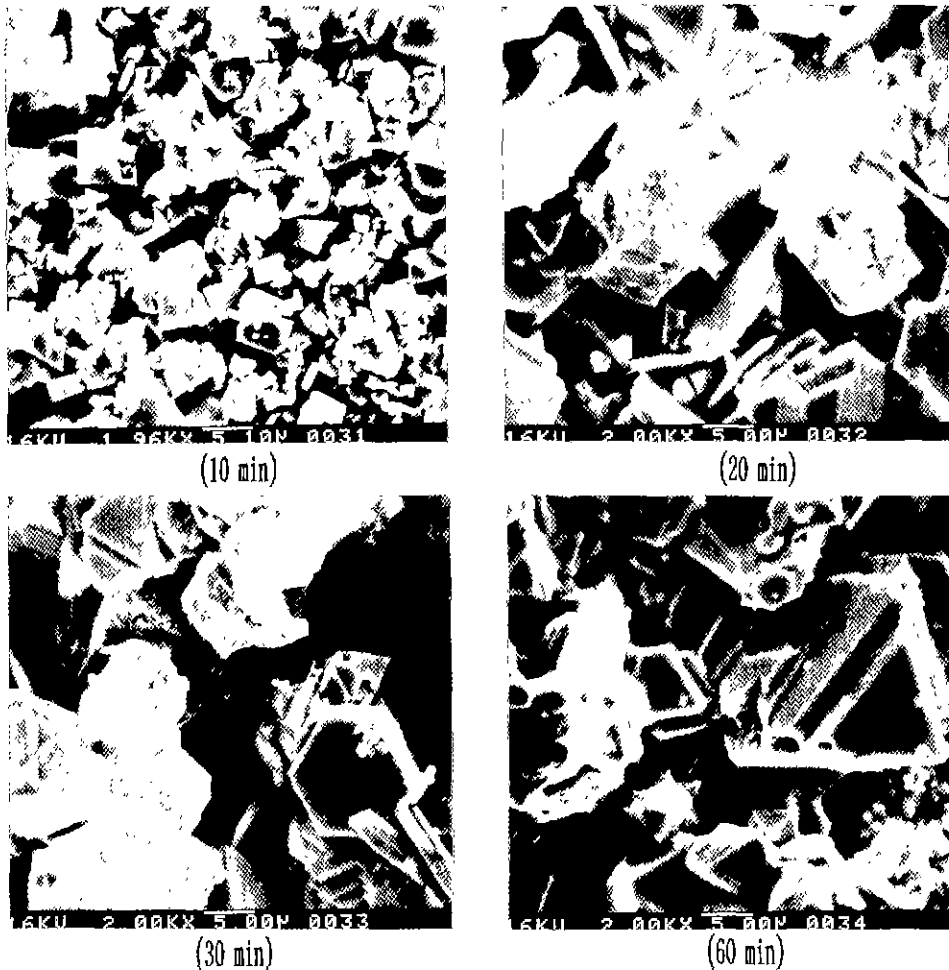


Fig. 5. SEM micrographs of Zn_2Y particles(F-2) varied with holding time at 950°C.

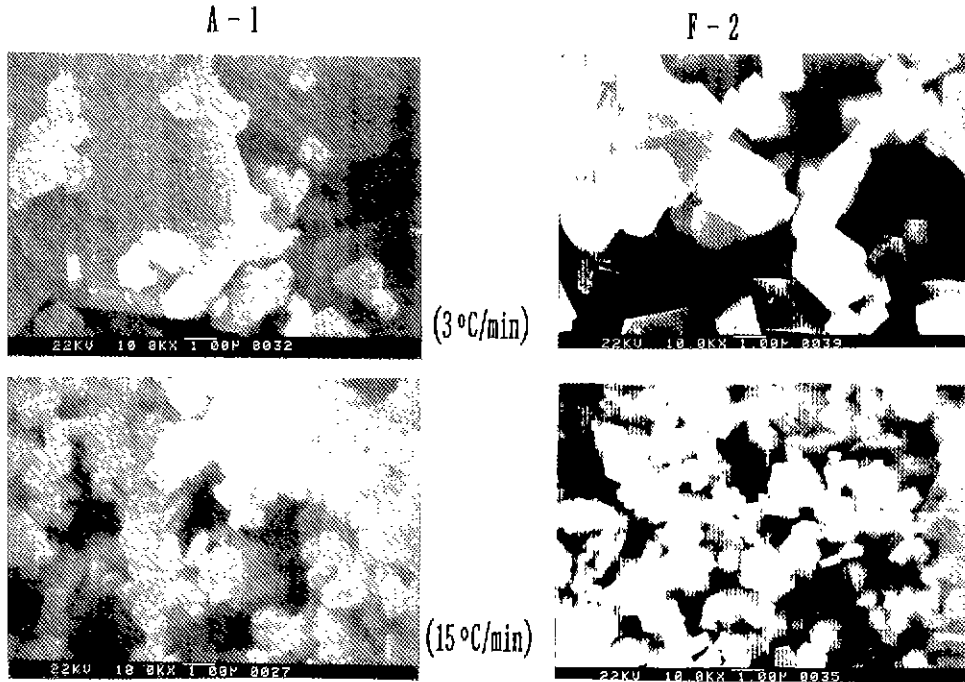


Fig. 6. SEM micrographs of Zn₂Y particles varied with heating rate upto 900°C.

입자가 관찰되었다. 이때 XRD 분석결과 결정구조는 소량의 Zn₂Y 결정과 Table 2의 결정으로 확인되었다.

3.2. Zn₂Y 입자

3.3.1. 결정상 및 조성

900°C에서 결정화한 시료의 유리 성분(BaO-B₂O₃)을 용해 및 제거하기 위하여 20 vol%의 acetic acid에 넣어 100°C에서 24시간 끓인 후 수세하여 Zn₂Y 입자를 추출하였으며, 입자들의 크기는 1 μm 정도로서 매우 균일한 분포를 보여주고 있다. 입자들은 판상에 가까운 형태였으나, 예상하였던 납작한 판상의 형태가 나타나지 않고 대체적으로 c축으로 매우 성장한 모양으로 Fig. 6에서와 같이 pyramid 형상을 나타내는 입자들도 있었다. 이러한 형태는 매우 얇은 판상 형태로 제조되는 수열합성방법¹²⁾과는 매우 대조적인 결과를 나타내었다. 입자의 형태는 응용면에서 특히 성형 및 소결 그리고 용매중에 분산시킬 경우 매우 중요 인자이므로 입자의 형태 및 크기를 제어할 필요가 있다. A, F계열 조성에 대하여 결정화시 승온속도를 변화시켜 결정형태를 관찰한 결과 Fig. 6에서와 같이 결정화시 승온속도 변화를 통하여 조성에 관계없이 균일한 판상 입자를 얻을 수 있었으며, 승온속도가 빠를수록 입자의 형태 및 크기는 균일하였다.

한편 Fig. 7에서 유지시간이 길어질수록 F계열 시료는 c축 방향으로 입자의 성장이 일어나 점점 두꺼워지고 있음을 알 수 있는데 이러한 경향을 크게 하기 위하여 유지온도를 20°C 승온한 경우는 8면체에 가까운 형태로 성장하였다. 그러라 A 시료에서의 결정은 2차원적으로 성장하여 매우 납작하고 큰 입자를 얻을 수 있었다.

본 연구조성에서 생성되는 결정상은 크게 ZnFe₂O₄, BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉, Zn₂Y 그리고 미확인 결정으로 관찰되었는데, 이들 결정상들은 대개가 혼재하고 있으며 단일의 Zn₂Y 결정만이 나타나는 조성점은 매우 극한적이었으며, 그리고 결정화온도에 따라서 매우 민감하였다. 본 연구조성의 비정질 시료를 900°C에서 결정화한 후 XRD 분석을 통하여 결정들을 동정한 결과를 Table 3에 요약하였다. Table 3에서와 같이 A-1, B-2, F-2, F-3 등의 조성에서만 단일의 Zn₂Y 결정을 얻을 수 있었다.

습식분석(Fe²⁺ 정량)과 ICP를 통하여 900°C에서 열처리하여 20 vol.% 초산으로써 추출한 Zn₂Y 입자의 평균 조성에 대하여 정량분석한 결과는 Table 4와 같다. 평균조성에서 전반적으로 ZnO가 부족하였는데 전체 Fe에 대하여 분율이 약 2~3%되는 Fe²⁺ 이온이 Zn²⁺ 이온 자리에 치환되어 들어감으로써 Zn의 결정 참가량이 줄어든 것으로 생각된다. 한편 EDS를 통하여 개개입자에

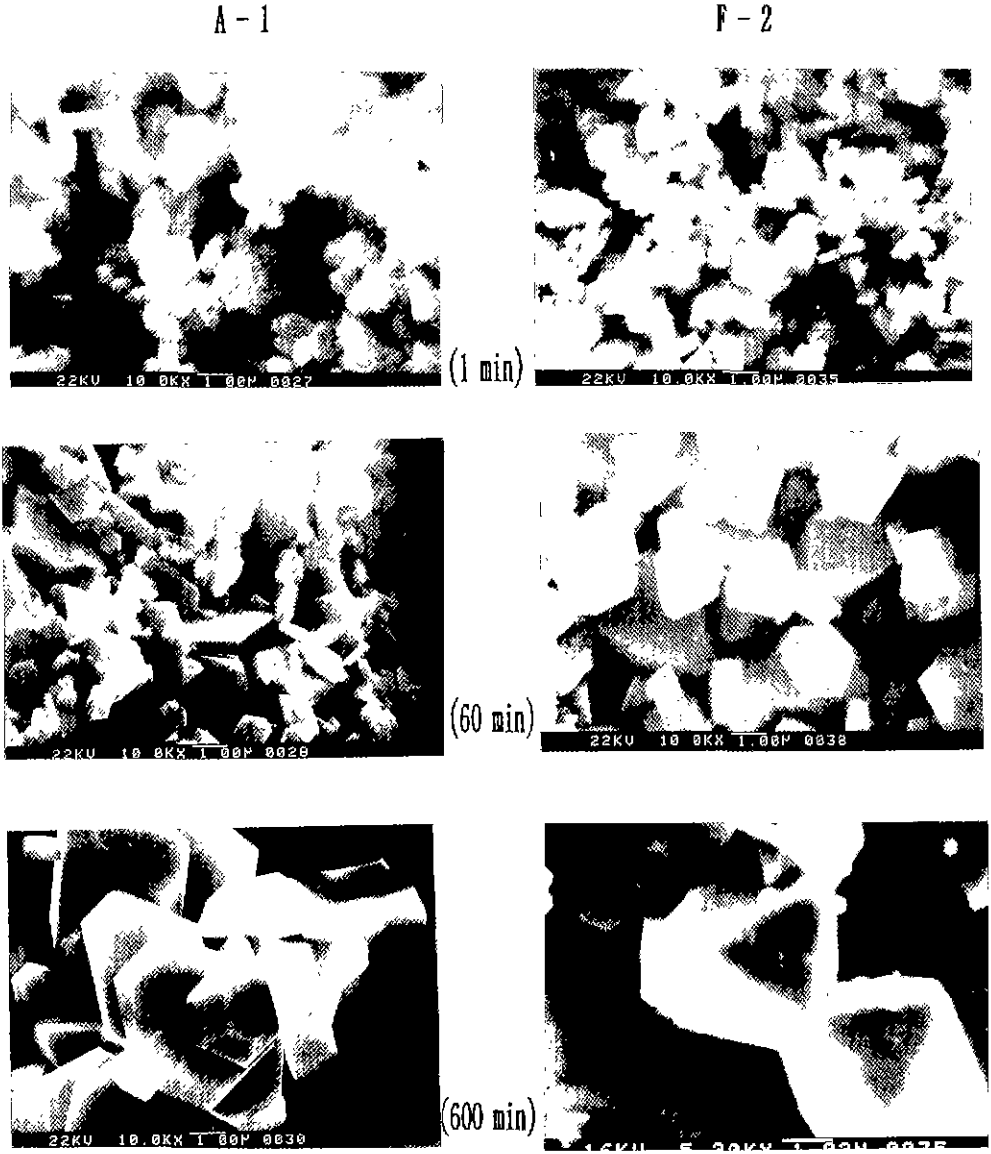


Fig. 7. SEM micrographs of Zn_2Y particles varied with holding time at $900^\circ C$.

대하여 조성분석한 결과 입자간의 화학조성은 EDS 분석오차를 감안할 때 균일한 것으로 생각된다(Table 5). 그리고 Table 4에서 Zn량이 증가함에 따라서 Fe^{2+} 량이 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 과잉의 Zn가 Fe 이온의 환원을 억제한 것으로 추측되며, Fe^{3+} 의 환원을 방지할 수 있고 자성에 악영향을 주지않는 첨가제 조건에 대해서는 장차 많은 고찰이 요구된다.

3.3.2. 자성

결정화 후 acetic acid에서 추출한 Zn_2Y 무배향 분체에

대한 자기적특성을 VSM으로 측정하였다. 포화자화는 실온에서 평균 34 emu/g(인가자장 5 kOe)으로 기보고된 결과(인가자장 15 kOe일 때 40 emu/g)와 유사하였다. 입자의 크기에 따라서 보자력은 매우 큰 차이가 있었는데 입자가 $1\mu m$ 이하 및 $3\mu m$ 이상 크기일 때 각각의 보자력은 95 Oe, ≈ 10 Oe이었다. Curie 온도(T_c)를 측정하기 위하여 실온에서 450 K까지 온도를 변화시키면서 포화자화를 측정하였는데, Fig. 8에서와 같이 온도가 상승함에 따라서 포화자화는 급격히 감소하여 약 425 K

Table 3. Resultant Phases Crystallized from Rapid-quenched Samples at 900°C

Sample No	Composition (mole %)				result crystals at 900°C (by XRD)
	BaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	
A-1	40.0	14.3	34.3	11.4	Zn ₂ Y
A-2	37.8	13.5	32.4	16.2	Zn ₂ Y, Zn-spinel
A-3	35.9	12.8	30.8	20.5	Zn ₂ Y, Zn-spinel
B-1	42.1	15.8	31.6	10.5	Zn ₂ Y, samll Zn-spinel
B-2	41.0	15.4	30.8	12.8	Zn ₂ Y
B-3	40.0	15.4	30.0	15.0	Zn-spinel, samll Zn ₂ Y
B-4	38.1	14.3	28.6	19.1	Zn ₂ Y, small Zn-Spinel
C-1	43.9	17.1	29.3	9.8	BaM, Zn ₂ Y
C-2	41.9	16.3	27.9	14.0	Zn-spinel, small Zn ₂ Y
C-3	40.0	15.6	26.7	17.8	Zn ₂ Y, small Zn-spinel
D-1	45.5	18.2	27.3	9.1	BaM, Zn ₂ Y
D-2	43.5	17.4	26.1	13.0	Zn-spinel, Zn ₂ Y(?)
D-3	41.7	16.7	25.0	16.7	Zn ₂ Y, small Zn-spinel
E-1	46.8	19.1	25.5	8.5	Zn ₂ Y(?)
E-2	44.9	18.4	24.5	12.3	Zn ₂ Y, Zn-spinel
E-3	43.1	17.7	23.5	15.7	Zn-spinel, unknown
F-1	48.0	20.0	24.0	8.0	Zn ₂ Y, small Zn-spinel
F-2	47.1	19.6	23.5	9.8	Zn ₂ Y
F-3	46.2	19.2	23.1	11.5	Zn ₂ Y
G-1	49.1	20.8	22.6	7.6	?
G-2	47.3	20.0	21.8	10.9	Zn ₂ Y, small Zn-spinel
G-3	45.6	19.3	21.1	14.0	Zn-spinel, small Zn ₂ Y

Table 4. Results of Quantitative Analysis by ICP and Wet-method(mole ratio)

Constituent Sample	Fe	Ba	Zn	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (wt%)
A-1	12	2.1	1.9	2.55%
B-2	12	2	1.6	2.44%
F-1	12	2.2	1.7	3.89%
F-2	12	2	1.9	3.51%
F-3	12	2	1.9	3.3 %

Table 5. Results of Quantitative Analysis for Each Zn₂Y Particles by EDS (mol%) (#No: the serial number of the measured one particle)

	#1	#2	#3	화학양론
Ba	11.62	12.81	11.58	12.5
Fe	76.09	74.68	75.05	75.0
Zn	12.29	12.51	13.71	12.5

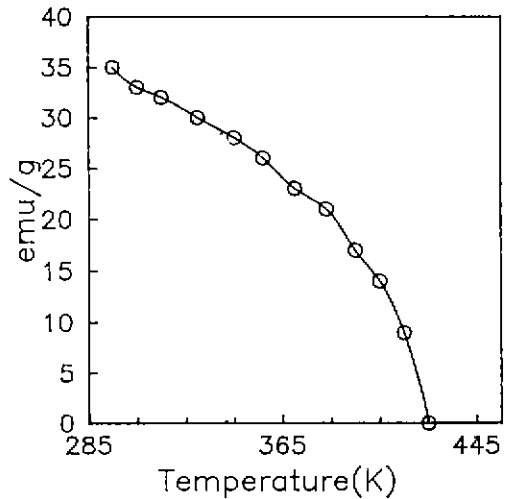


Fig. 8. Saturation magnetization of Zn₂Y(A-1) crystallized at 900°C as a function of temperature.

에서는 거의 포화자화가 0에 가까운 결과를 얻었다. 따라서 본 연구에서 제조된 Zn_2Y 의 Curie 온도는 약 425 K로 생각되며 이 값은 Smith와 篠山이 각각 보고한 403 K, 378 K보다는 다소 높은 값을 보이고 있다. 이렇게 높은 Curie 온도를 가지는 이유로는 Fe^{2+} 에 의한 Zn 치환효과를 들 수 있는데 일반적으로 $Zn_{2-x}Fe_x^{2+}Ba_2Fe_{12}O_{22}$ 조성에서 Fe^{2+} 치환량의 증가에 따라서 T_c 는 증가하는 것으로 보고¹³⁾되고 있다. 이것은 site간의 초교환 상호작용하는 자성이온쌍의 증가에 기인한 것으로 생각되며, $x=0.001, 0.03$ 일 때 T_c 는 각각 361 K, 375 K로 보고되고 있다. 따라서 본 연구의 경우 $X=0.12\sim 0.13$ 정도이므로 T_c 는 기 보고된 값보다 높을 것으로 예상할 수 있다.

4. 결 론

유리결정화법에 의한 ferroxplana 단결정 미분체 제조에 관하여 기초연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ferroxplana 결정 생성 조성은 매우 한정되어 있었다(Table 3 참고).

2. 결정화는 다단계에 걸쳐 일어났으며 중간상인 spinel ferrite 및 미확인 결정의 생성 후 약 $800\sim 850^\circ C$ 에서 중간상의 소멸 및 Zn_2Y 결정의 형성이 시작하여 $900^\circ C$ 에서 Zn_2Y 결정만이 존재하다가 $950\sim 1000^\circ C$ 에서 분해가 일어났다.

3. 생성된 입자 형태는 조성 및 결정화시의 승온속도에 의하여 제어할 수 있었으며, 3.1. 승온속도가 빠를수록 입자의 형태 및 크기는 균일하였다. 3.2. 유리성분이 많은 경우 결정은 3차원적으로 그리고 적은 경우 2차원으로 성장하였다.

4. 조성분석결과 Fe^{2+} 이온이 전체 Fe이온의 2~3%를 차지하였으며, 이들이 Zn이온 위치를 점유함으로써 Curie 온도를 높이는 원인이 되었다. 그리고 입자들간에는 거의 균일한 조성을 가지고 있었다.

5. 무배향 Zn_2Y 분체의 외부 자기장 5 kOe하에서의 자기적 특성은 다음과 같다.

$$M_s = 34 \text{ emu/g}, T_c = 425 \text{ K}$$

$$M_{Hc} = 90 \text{ Oe} (D < 1 \mu m), M_{Hc} = 10 \text{ Oe} (D > 3 \mu m)$$

감사의 글

본 연구의 일부는 1988년도 문교부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었음을 밝히며, 관계기관의 제위에 심심한 사의를 드립니다.

REFERENCES

1. R.O. Savage and A. Tauer, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrite," *J. Amer. Cer. Soc.*, **47**, 13-18 (1964).
2. J. Verwell, "Magnetic Properties of Some Ferroxplana Single Crystals," Ph.D. Thesis, Univ. of Amsterdam the Netherlands (1966).
3. T.R. Aucoin and R.O. Savage, and A. Tauber, "Growth of Hexagonal Crystals by a Modified Pulling Techniques," *J. Appl. Phys.*, **37**, 2908-2909 (1966).
4. 篠山誠二, "Zn₂Y 단결정의 육성과 자기특성," 日本 武蔵野전기통신연구소 연구 실용화 보고, **21**, 2071-2072 (1972).
5. W. Tolkdorf, "Herstellung hexagonaler Ferrit-Einkristalle mit Y-Strukturaus Schmelzflussiger Loesugn," *J. Crystal Growth* **18**, 57-60 (1973).
6. G.H. Jonker, H.P. Wijn, P.B. Braun, "Ferroxplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-oxide Compounds for Very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, **18**, 145-180 (1956).
7. A.L. Stuijts and H.P. Wijn, *Crystal Oriented Ferroxplana* Philips Tech. Rev., **19**, 209-244 (1958).
8. 山本孝子 et al., Y Type Ferroxplana에 의한 전파 흡수체의 개발, *Tokin Technical Review*, **7**, 40-48 (1974).
9. 金泰玉, "δ-FeOOH-BaCO₃-Zn(OH)₂계 공침물로부터 Ferroxplana Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂의 생성과정과 그 자기결정 구조(I) - 생성과징," 부산대학교 공과대학 연구보고 **24**, 79-88 (1982).
10. B.T. Shirk and W.R. Buessem, "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of Glass," *J. Am. Cer. Soc.*, **53**, 192 (1970).
11. ASTM No. 25-1193.
12. 이승호, "수열합성 Ba-Ferrite의 분체특성 및 자기적 성질에 미치는 열처리 효과," 박사학위 논문, 부산대학교 (1989).
13. K.-H. Hellwege, "LANDLT-BORSTEIN," Vol. 4, p. 614.