

자전 연소 전구체로 합성한 나노 크기 경/연 복합페라이트의 자기 특성

오영우[†] · 안종견

경남대학교 공과대학 나노신소재공학과

Magnetic Properties of Hard/Soft Nanocomposite Ferrite Synthesized by Self-Combustion Precursors

Young Woo Oh[†] and Jong Gyeon Ahn

Department of Nano Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Gyeongsan 631-701, Korea

(Received August 31, 2015; Corrected September 11, 2015; Accepted September 18, 2015)

초 록: Glycine-nitrate와 citric acid를 이용하여 단상의 Ni-Zn ferrite, Ba-ferrite 나노입자와 두 나노복합체 ferrite의 전구체를 제조하고 이를 열처리하여 XRD 및 FT-IR로 각각의 상 분석을, SEM으로 분말의 형상과 크기를, VSM으로 자기적 특성과 합성된 나노복합체 ferrite에서의 exchange-coupling 상호작용을 확인하였다. XRD 분석 결과, 자전 연소법으로 얻은 전구체로 단상의 Ni-Zn ferrite와 Ba-ferrite 나노 입자 및 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트가 합성되었으며, 나노복합체에는 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄가 잘 분포되어 있어 경자성과 연자성이 공존하고 있음을 확인하였고, 나노복합체 페라이트의 히스테리시스 곡선의 형상을 통해 경자성과 연자성 사이에 exchange-coupling이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. VSM으로 측정된 나노복합체의 경우, GNP로 제조한 precursor를 900°C에서 하소한 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체는 포화자화 81.69 emu/g, 잔류자화 38 emu/g, 보자력 2598.48G를 나타내었다. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/BaFe₁₂O₁₉ 복합체에서 BaFe₁₂O₁₉의 무게비가 증가 할수록 보자력은 증가하였고, 포화자화값과 잔류자화 값은 감소하였다.

Abstract: The goal of this research is the create novel magnets with no rare-earth contents, with larger energy product by comparison with currently used ferrites. For this purpose we developed nano-sized hard-type/soft-type composite ferrite in which high remanent magnetization (Mr) and high coercivity (Hc). Nano-sized Ba-ferrite, Ni-Zn ferrite and BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composite ferrites were prepared by sol-gel combustion method by use of glycine-nitrate and citric acid. Nanocomposite ferrites were calcined at temperature range 700-900°C for 1h. According to the X-ray diffraction patterns and FT-IR spectra, single phase of NiZn-ferrite and Ba-ferrite were detected and hard/soft nanocomposite ferrite was indicated to the coexistence of the magnetoplumbite-structural BaFe₁₂O₁₉ and spinel-structural Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ that agreed with the standard JCPDS 10-0325 data. The particle size of nanocomposite turn out to be less than 120 nm. The nanocomposite ferrite shows a single-phase magnetization behavior, implying that the hard magnetic phase and soft magnetic phase were well exchange-coupled. The specific saturation magnetization (M_s) of the nanocomposite ferrite is located between hard (BaFe₁₂O₁₉) and soft ferrite(Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄). The remanence (Mr) of nanocomposite ferrite is much higher than that of the individual BaFe₁₂O₁₉ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite, and (BH)_{max} is increased slightly.

Keywords: Exchange-coupling, Glycine-nitrate, Citrate precursor, Ba-ferrite, Nanocomposite ferrite

1. 서 론

산화철(α -Fe₂O₃)을 주성분으로 하는 산화물 자성재료인 ferrite는 좁은 의미로는 2가 금속 산화물과 산화철이 주성분인 spinel형 결정구조를 가지는 복합산화물 또는 그 고용체로서 자기능률(magnetic moment)를 가지며, 넓은

의미로는 spinel형 즉, 결정 구조로 보아 S-block만 뜻하지 않고, R 또는 T-block이 포함되어 있는 자성체 모두를 ferrite라 부른다.

공업적인 ferrite는 1930년 加藤(Kato)와 武井(Takei)¹⁾에 의한 OP 자석이 시초이며, 1952년에는 네덜란드 Philips社의 연구진 중 Went 등에 의해 Ba-ferrite 자석이 개발되

[†]Corresponding author
E-mail: ceramoh@kyungnam.ac.kr

© 2015, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

어, 등방성 자석인 Ferroxdure I이 상품화됨으로써 ferrite 자석의 자기 특성은 많은 사람들에 의해 연구, 개량되고 그에 따른 제조기술도 개선되어 왔다.^{2,3)}

최근 그린에너지, 탄소 배출 저감에 대한 인식 및 여기에 부응하는 부품 수요가 증가하고 있으며, 특히 SmCo, NdFeB, SmFeN와 같은 희토류 영구자석은 전기자동차와 풍력 발전의 모터에서 활용도가 매우 높다. 그에 따라 희토류 자석 수요가 지속적으로 증가되고 있으며 향후 더욱 더 그 필요성이 증대될 것이라고 생각 된다.⁴⁾

영구 자석은 일반적으로 보자력(coercive force)이 300 Oe이상인 자석 재료이며, 영구자석의 성능을 판단하는 척도가 되는 최대에너지적(BH_(max))은 100만G 이상으로 1970년대 이후 급속히 증가하였다. 영구자석에서 흔히 사용되는 알니코(AlNiCo)의 최대에너지적은 약 2.0~10 MGOe 정도, ferrite는 2.0~5.0 MGOe 정도이다. 이러한 자석은 안정하게 높은 정자계를 나타내므로 공업적 및 일상생활에서 많이 볼 수 있는 스피커, 모터, 전동기 등 소형 기기에서부터 의료용 MRI 등의 대형기기에 이르기까지 다양하게 이용되고 있다.

희토류 자석의 경우 현재 가장 좋은 효율을 가진 영구 자석이지만 원소의 희소성과 자원의 편재성으로 인해 기존의 ferrite 자석에 비해 고가이며, 수급에 어려움이 있어 희토류 자석을 대체하기 위해 새로운 자석 개발의 필요성으로 exchange-coupling이라는 현상을 이용한 신개념의 자석이 개발되었으며, 이에 대한 이론적 개념은 1991년 E. F. Kneller에 의해 제시되었다.⁵⁾ 이 자석은 나노크기의 연자성체와 경자성체의 복합체 내에서 연자성과 경자성 사이의 계면에서 일어나는 교환자기력을 이용한 자석으로 이론적으로는 최대 자기 에너지적이 120 MGOe에 달하며 현재 가장 효율이 좋은 NdFeB계 자석 보다 약 2배 정도 높은 값을 가진다.

나노 크기의 ferrite 제조법에는 hydrothermal,⁶⁾ glycine-nitrate,⁷⁾ citric acid,⁸⁾ sol-gel⁹⁾법 등이 있으며, 본 연구에서는 glycine-nitrate와 citric acid를 이용하여 Ni-Zn ferrite, Ba-ferrite 나노입자와 두 ferrite의 나노복합체를 솔-젤 연소법으로 제조하여 XRD 및 FT-IR로 각각의 상 분석을, SEM으로 분말의 형상과 크기를, VSM으로 자기적 특성과 합성된 나노복합체 ferrite에서 exchange-coupling 상호작용을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 및 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트를 솔-젤 자전-연소(self-combustion)법으로 제조하였다. 출발 시약은 Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O 그리고 용매로써 citric acid monohydrate(C₆H₈O₇·H₂O)와 glycine nitrate를 사용하였으며, 순도의 향상을 위한 전처리 없이 판매 상품을 그대로 사용하였다.

Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 나노 입자 및 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ / BaFe₁₂O₁₉ 나노복합체 ferrite의 합성을 위해 6 M citric acid와 glycine nitrate를 각각 증류수에 용해시킨 후 Ni(NO₃)₂·6H₂O, Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O를 화학량론에 따라 첨가하여 교반하였다. 용액을 pH≈7로 유지시키기 위해 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하였으며, long-chain의 유기 분자를 만들고자 적당량의 ethylene glycol을 첨가하였다. 금속 ion인 Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺는 citric acid와 만나 한 개의 리간드가 금속이온과 두 자리 이상에서 배위결합으로 생기는 착이온인 킬레이트(chelate)를 형성한다.

혼합된 용액의 수분을 증발시키기 위해 80°C에서 젤이 될 때까지 교반하였으며, 젤을 130°C에서 연소시킨 후 얻어진 분말을 다시 80°C에서 24시간 동안 건조시켰으며, 건조된 분말을 700~900°C에서 하소시켰다. Ni-Zn ferrite, Ba-ferrite 및 나노복합체의 미세구조 특성은 SEM(ABT-31, 탑콘, 일본)과 TEM(TEM Tecnai, Philips)으로, 결정상의 분석은 XRD(X' Pert APD system, Philips, 네델란드), 전구체의 열적 특성은 DTA/TG(SDT 2960, TA Instruments, 미국) FT-IR(FT-IR Raman), 자기적 특성은 PPMA-VSM을 이용하여 측정하였다.

GNP(Glycine-nitrate process)와 citric acid를 이용하여 나노복합체를 합성할 경우 Fig. 1의 실험 공정도와 같은 공정으로 진행하였으며, citric acid의 경우 다음과 같은 반응식을 예측할 수 있다.

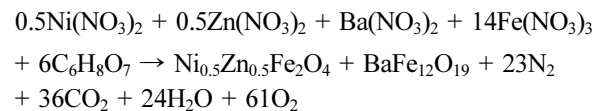


Fig. 2에 self-combustion 후의 전구체(precursor)의 형상을 나타내었다. Self combustion된 전구체는 복잡한 나무 뿌리 형상이었으며, 약한 강도의 부서지기 쉬운 응집체

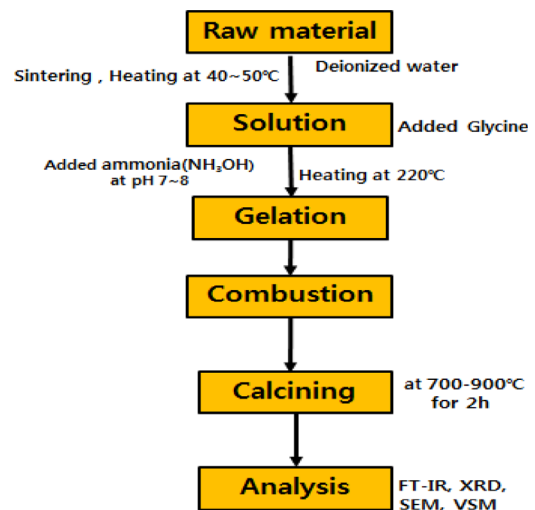


Fig. 1. Procedure of glycine nitrate method.

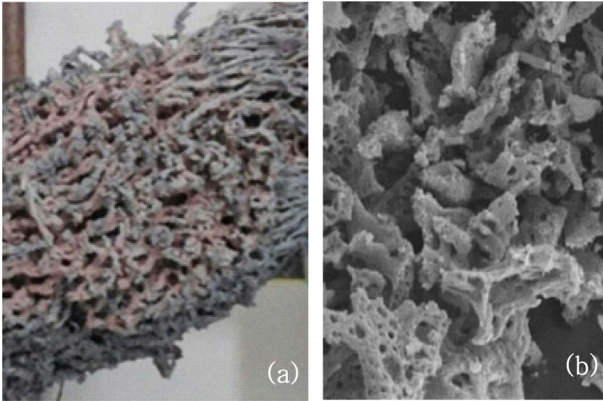


Fig. 2. Images of precursors (a) macro, (b) micro.

로서, 현미경으로 분석한 전구체의 조직은 많은 미립자들이 기공을 형성하며 서로 연결되어 있는 형상이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전구체(precursor)의 DTA 분석

Citric acid법으로 합성된 $BaFe_{12}O_{19}/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 나노 복합체 페라이트 전구체의 DTA-TG 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. DTA-TG 곡선의 처음 단계는 69~249°C에서 일어났으며, 흡수된 물과 함유된 유기물의 증발에 의해 무게 감소가 나타났다. 두 번째 단계는 250~350°C에서 citric acid와 잔류 유기물의 연소로 인해 질량감소가 일어났다. 마지막 단계에서의 876.64°C 발열피크는 결정변화가 있었음을 나타내며, 마지막 단계까지의 질량 증가는 산화반응에 의한 것으로 보인다.¹⁰⁾

3.2. 나노복합체의 FT-IR 분석

Fig. 4(a)는 $BaFe_{12}O_{19}$ 의 하소온도에 따른 FT-IR 결과를 나타내었다. 589 cm^{-1} 와 435 cm^{-1} 는 각각 tetrahedral characteristic band와 octahedral characteristic band로 나타났다. 하소된 후에는 유기물의 완전한 분해와 함께 금속 산화물들이 모두 $BaFe_{12}O_{19}$ 의 금속산화물이 생성된 것을 확인하였다.

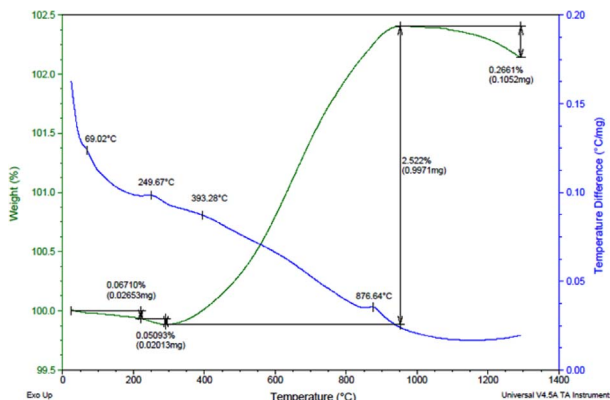


Fig. 3. DTA-TG curves of precursor.¹⁰⁾

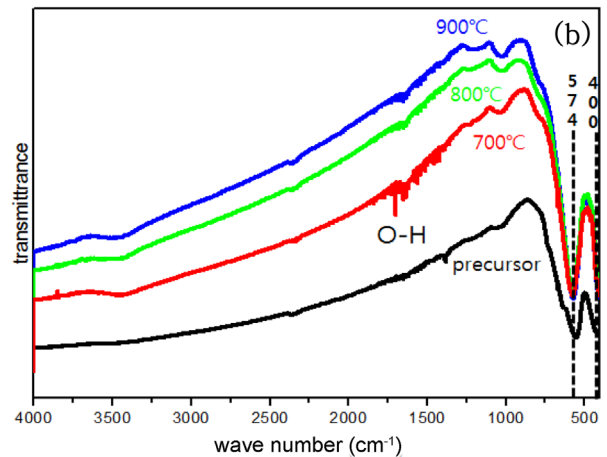
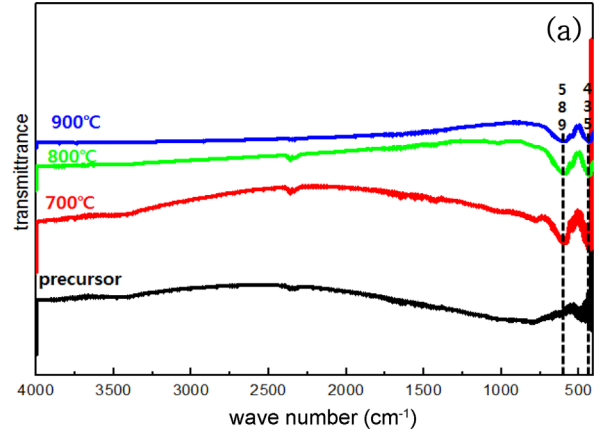


Fig. 4. FT-IR spectrum of (a) $BaFe_{12}O_{19}$, (b) $NiZnFe_2O_4$ at the different calcining temperatures.

Fig. 4(b)는 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 의 하소온도에 따른 FT-IR 결과를 나타내었다. 700°C에서 O-H 피크가 나타났으며, 800°C 이후에는 점차 사라지는 것을 확인하였다. 574 cm^{-1} 와 400 cm^{-1} 는 각각 tetrahedral characteristic band와 octahedral characteristic band로 뚜렷이 구분되어 나타났다.

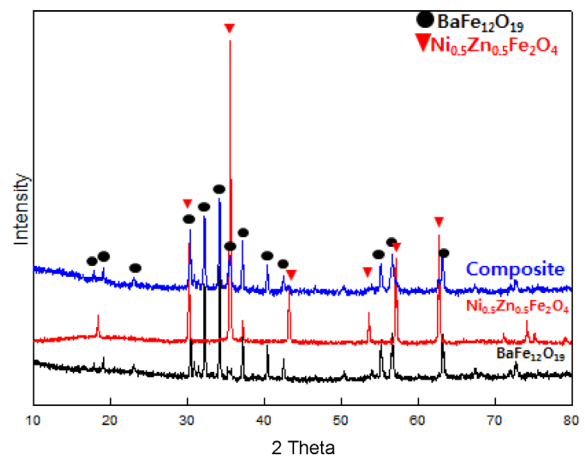


Fig. 5. XRD patterns of $BaFe_{12}O_{19}$, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ and $BaFe_{12}O_{19}/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanocomposite ferrite calcined at 900°C.

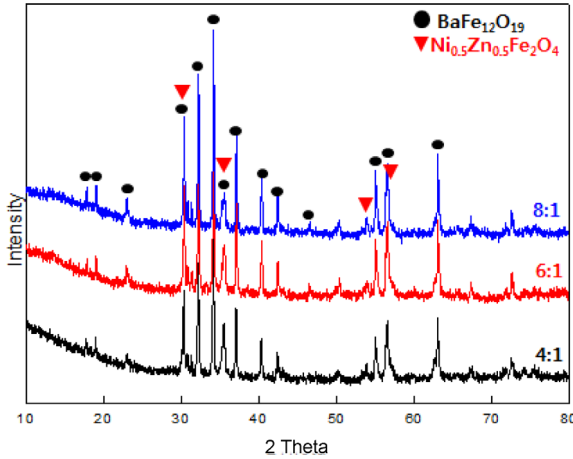


Fig. 6. XRD patterns of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite ferrite with mole ratio of 4:1, 6:1, 8:1 calcined at 900°C .

3.3. 결정상 분석

GNP로 제조하여 900°C 에서 2시간동안 하소한 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 및 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노복합체 페라이트의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. JCPDS #84-0757($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)와 #52-0278($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)로 각 피크를 비교한 결과 각각 magnetoplumbite 구조의 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 spinel 구조의 $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ 피크로 확인되었으며, 900°C 에서 2시간동안 하소한 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노복합체 페라이트는 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 피크가 모두 존재하였다.

Fig. 6은 Glycine-nitrate process법으로 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 조성비를 4:1, 6:1, 8:1로 하여 제조한 후 900°C 에서 2시간동안 하소한 X선 회절 분석 결과이다. 조성비에 따라 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 상과 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 상을 제외한다면 상은 형성되지 않았으며, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 상의 조성비가 증가할수록 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 상의 피크가 상대적으로 감소함을 확인할 수 있었다.

FE-SEM(HITACHI S-4800, Japan)으로 가속 전압은 10 kV로 하였다.

3.4. 미세구조

단일 경자성과 연자성 그리고 나노복합체 페라이트의 SEM 이미지를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)는 단일상의 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 와 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 미세구조이며, 평균 입자크기는 각각 약 90 nm와 약 100 nm 정도인 것으로 확인되었다. Fig. 4(c)-(d)는 나노복합체 페라이트의 미세구조이며, (c)에서는 입자크기의 분포가 균일함을 보여주고 있으며, (d)와 (e)에서는 입자크기가 증가하였음을 알 수 있다. 나노복합체 페라이트의 평균입자크기는 약 90 nm이고, 하소 온도가 증가함에 따라 입자크기도 증가 하였다.

3.5. 자기적 특성

700°C , 800°C , 900°C 에서 2시간동안 하소한 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 분말과 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 분말의 자기이력곡선을 Fig. 8에 나타내었다. (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 경우 하소온도가 상승함에 따라 자기적 특성이 향상되는 것을 볼 수 있으며, 900°C 에서 포화자화값(M_s)과 보자력값(M_c) 및 잔류자화값(M_r)은 각각 68.40 emu/g과 3969 G 그리고 36.68 emu/g를 나타내었다. 포화자화에 대한 잔류자화 비인 각형비(M_r/M_s)는 0.54로 나타났다. (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우, 하소온도가 상승함에 따라 포화자화 값은 증가하였지만 잔류자화 값과 보자력값은 감소하였다. 900°C 에서 포화자화값과 잔류자화값은 각각 84.68 emu/g 과 0.57 emu/g으로 나타났고 보자력 값은 48.44 G로 나타났다.

$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 와 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 그리고 무게 비 4:1인 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노복합체 페라이트의 VSM 측정결과를 Fig. 9에 나타내었다. 나노복합체의 보자력 값은 단일 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (3969 G)와 단일 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (48 G)

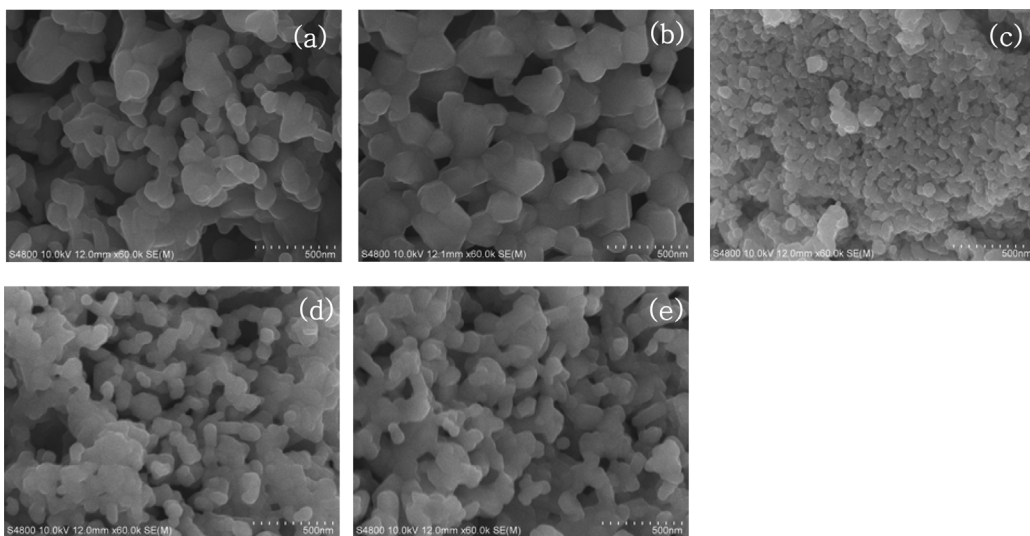


Fig. 7. SEM images of the samples: (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, heated at 800°C and nanocomposite heated at (c) 700°C , (d) 800°C , (e) 900°C .

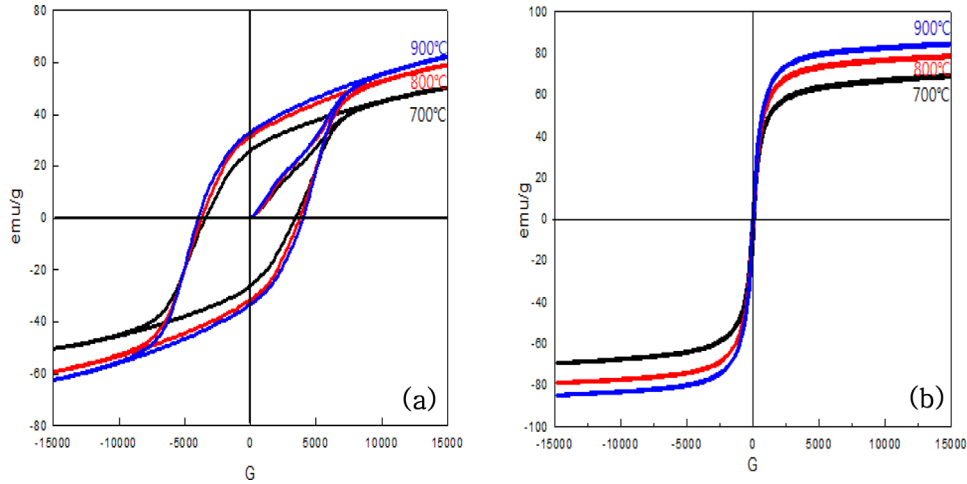


Fig. 8. Hysteresis loops of individual (a) BaFe₁₂O₁₉, (b) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrites calcined at 700, 800 and 900°C.

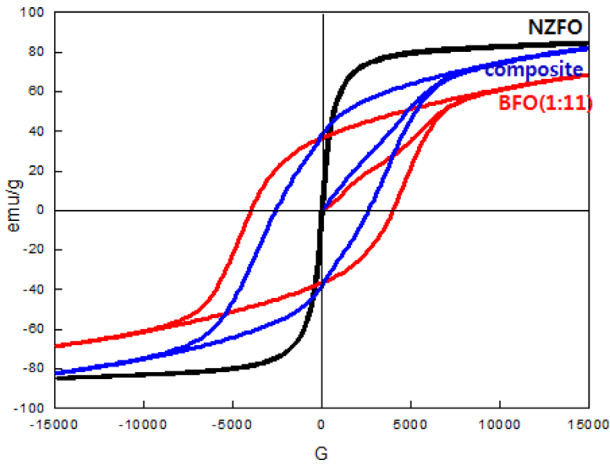


Fig. 9. Hysteresis loops of nanocomposite ferrite and individual ferrite calcined at 900°C: (a) BaFe₁₂O₁₉, (b) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, (c) BaFe₁₂O₁₉: Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄=4:1

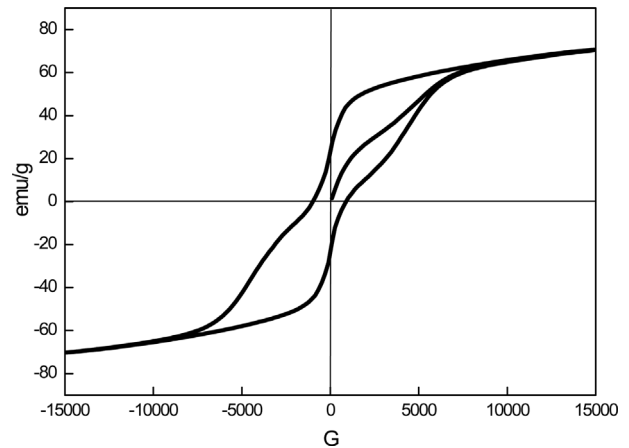


Fig. 10. Hysteresis loop of physically mixture of milled and calcined at 900°C with weight ratio of hard:soft = 4:1.

의 사이 값인 2598G를 나타내고 있다. 나노복합체의 잔류자화 값은 BaFe₁₂O₁₉(36 emu/g)와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄(0.57 emu/g) 보다 높은 값인 38 emu/g임을 확인하였다. 각각의 페라이트에 대한 보자력, 포화자화, 잔류자화 값을 Table 1에 정리하였다. 나노복합체의 히스테리시스 곡선의 형태를 보면 ‘bee waist’가 생기지 않고 단일 페라이트와 같은 형태의 곡선을 나타내고 있다. 이것은 경자성과 연자성 사이에 Exchange-coupling이 잘되었음을 알 수 있다.

Fig. 10은 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 조성비를 8:2로 하여 ball milling하고, 900°C에서 2시간동안 하소환 분말의 자기이력곡선으로, GNP로 합성한 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄

나노복합체 페라이트와는 다르게 ‘bee-waist’ 형태를 나타내어 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 물리적 혼합은 충분한 exchange-coupling이 나타나지 않았음을 보여준다.

4. 결 론

Citric acid와 Glycine nitrate를 각각 사용하여 솔-젤 연소(sol-gel combustion)법으로 합성한 나노복합체(nanocomposite) 페라이트에 대해 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD와 SEM, FT-IR 등의 분석 결과, 솔-젤 연소법으로 단상의 Ni-Zn ferrite와 Ba-ferrite 나노 입자 및

Table 1. Magnetic properties contrast of a single ferrite and composite ferrite at 900°C

Chemical	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	M _c (G)	M _r /M _s
BaFe ₁₂ O ₁₉	68.40	36.68	3969	0.54
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	84.68	0.57	48.44	0.01
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉ =4	81.69	38	2598.48	0.47

BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트가 합성되었으며, 나노복합체에는 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄가 잘 분포되어 있어 경자성과 연자성이 공존하고 있음을 확인하였다.

2) 나노복합체 페라이트의 히스테리시스 곡선의 형상을 통해 경자성과 연자성 사이에 exchange-coupling이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3) VSM으로 측정 한 나노복합체의 경우 citric acid법에 서는 포화자화, 잔류자화 그리고 보자력 값은 각각 60 emu/g, 38 emu/g 및 2450G를 나타내었으며, GNP로 제조한 precursor를 900°C에서 하소한 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체는 포화자화, 잔류자화 및 보자력은 각각 81.69 emu/g, 38 emu/g, 2598.48G를 나타내었다.

4) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/BaFe₁₂O₁₉ 복합체에서 BaFe₁₂O₁₉의 무게비가 증가 할수록 보자력은 증가하였고, 포화자화값과 잔류자화 값은 감소하였다.

5) Citrate 법과 GNP(Glycine nitrate process)로 합성한 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/BaFe₁₂O₁₉ 나노복합체 ferrite는 exchange-coupling interaction의 효과로 인해 신개념의 자석으로의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2011년 경남대학교 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Y. Kato and T. Takeshi, Jpn. Pat. No.110822 (1932).
2. J. J. Went and E. W. Gorter, "The magnetic and Electrical properties of Ferrocube Materials", Philips Technical Review, 13(181), 16 (1952).
3. E. W. Gorter, "Saturation Magnetization of some Ferromagnetic Oxides with Hexagonal Crystal Structures", Proc. Inst. Electr. Eng., 104B, 255 (1957).
4. J. Kim, S. G. Cho and K. W. Jeon, "Development of Exchange-coupling Magnets Using Soft/hard Nanoparticles", J. Kor. Magn. Soc., 21(6), 225 (2011).
5. E. F. Kneller and R. Hawig, "The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets", IEEE Trans. Magn., 27, 3588 (1991).
6. M. Serkol, Y. Koseoglu, A. Batkal, H. Kavas and A. C. Basaran, "Synthesis and magnetic characterization of Zn_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄ nanoparticles via a polyethylene glycol-assisted hydrothermal route", J. Magn. Magn. Mater., 321, 157 (2009).
7. S. Hajarpour, A. H. Raouf and Kh. Gheisari, "Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium-zinc soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", J. Magn. Magn. Mater., 363, 21 (2014).
8. A. Thakur, R. R. Singh and P. R. Barman, "Structural and magnetic properties of La³⁺ substituted strontium hexaferrite nanoparticles prepared by citrate precursor method", J. Magn. Magn. Mater., 326, 35 (2013).
9. H. Anwar and A. Masqood, "Enhancement of electrical and magnetic properties of Cd²⁺ doped Mn-Zn soft nanoferrites prepared by the sol-gel autocombustion method", J. Magn. Magn. Mater., 333, 46 (2013).
10. Y. W. Oh, "Exchange-coupling Interaction and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite Ferrite", J. Kor. Magn. Soc., 24(3), 81 (2014).