

Hexagonal Ferrite 에 관한 연구 (IV)

—混合水酸化物로부터 각종 Hexagonal Ferrite 의 生成過程에 관한 연구—

金 泰 玉 · 吳 英 佑

釜山大學校 工科大學

(1980年 3月 20日 接受)

Studies on the Hexagonal Ferrites (IV)

—The Formation Process of the Hexagonal Ferrites During
Calcining the Mixture of $Ba(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ and $6Fe(OH)_3$ —

Tae-Ok Kim, Yeung-Woo Oh

College of Eng., Busan National University

(Received March 20, 1980)

ABSTRACT

In order to obtain the fundamental data for the preparation of ferroplana Zn_2Y ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$), which is useful for GHz-band communication, the optimum coprecipitation condition of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6FeCl_3$ in NH_4OH solution and the formation process of the hexagonal ferrites were investigated.

By the hot-petroleum-drying and calcining the coprecipitated hydroxide mixture $Zn(OH)_2 + Ba(OH)_2 + 6Fe(OH)_3$, the fine and uniform powder was obtained, whose phase composition and microstructure were studied by X. R. D. and electron microscope.

In results, it was found that Zn_2Y , BaW , and Zn_2W were the representative phases in calcined specimens whose activation energies of crystal growth were about 3.8, 2.5, 5.4×10^4 J/mole, respectively.

The sintered specimens would be appreciated as useful magnetic cores for the high frequency communication.

1. 서 론

최근의 급속한 電子工業의 발달은 새로운 電子材料의 개발에 대부분 기인하고 있으며, 電子材料 중에서도 酸化物 磁性材料의 중요성이 점점 커지고 있는 실정이다. 각종 酸化物磁石體 中에서도 고주파 영역에서 사용이 기대되는 hexagonal ferrite는 $BaO-MeO-Fe_2O_3$ (Me; 2가금속)의 3成分系에서 생성되는 磁性體로서, 여기에는 M($BaFe_{12}O_{19}$), W($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$), U($Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$), X($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$), Y($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$), 및 Z($Ba_4Mc_2Fe_{24}O_{41}$)형이 대표적이다¹⁾. 이외에도 9종류가 더 발견되었다는 보고가 있다²⁾.

M, U, W, X, Z형등의 hexagonal ferrite는 c축(001)

을 磁化容易軸으로 하지만 Me_2Y 도 나타내는 Y형 ferrite는 c面(0001)이 磁化容易面이고 이 면내에서는 結晶磁氣異方性(magnetocrystalline anisotropy)이 매우 작은 반면 c軸을 磁化困難軸(axis of hard magnetization)으로 하는 특이한 磁性材料이므로 이 특성을 나타내어 ferroplana라고 명명되었다. 최근 진자 및 통신공학이 점점 고주파영역으로 발전함에 따라 종래의 spinel ferrite인 ferrocube ($MeFe_2O_4$; Me는 2가금속)는 Snock³⁾ 환계에 의하여 그 사용 범위가 수 MHz로 한정되어 있지만, ferroplana Me_2Y 는 c面을 磁化容易面으로 하는 특성을 이용하여 고주파 영역인 GHz 영역에서의 磁芯材料로서 기대되므로 최근 주목을 받고 있다. 따라서 이의 제법, 결정구조, 물성 및 응용에

관하여서는 이미 많은 연구가 보고되어 있다^{1)~21)}.

Me_2W , Me_2Z 형은 일반적으로는 c 軸을 磁化容易軸으로 하지만 Me_2Co 일 때는 c 面이 磁化容易面이 되어 ferroxplana가 된다.

그러나 Y형 ferroxplana는 燒結과정중 異相이 생기 기 쉽고 Curie 溫度가 $110^{\circ}C$ 로 낮은 단결도 있지만 GHz 帶까지 共振現象이 일어나지 않으므로 trans재료, isolator, circulator, magnetic head, 전자누설방지기와 전자파흡수체의 재료로서 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 이 ferroxplana $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 제조시의 문제점인 Y相 이외의 여러가지 相의 형성과정을 연구하기 위하여 본 실험실에서 교안한 공침반응장치를 사용하여 인은 공침물에 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 수용액을 균일하게 혼합하여 석유증발법으로 순간건조시킨 시료를 공기중 하소할 때 일어나는 열화학 반응, 여러가지 相들의 형성, 결정성장등을 열분석, X선회절, 전자현미경으로 조사하고 다시 이를 1200 및 $1250^{\circ}C$ 에서 2시간 燒結한 시편의 微細構造와 磁性등을 측정하여 hexagonal ferrite 제조시의 문제점을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료제작

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, NH_4OH 를 각각 0.2 N 용액으로 하여 $Zn(NO_3)_2-FeCl_3$ 수용액과 NH_4OH 0.2 N 수용액을 前報¹⁹⁾의 장치를 사용하여 共沈반응을 시켰다.

이 共沈物을 beaker에 받아서 약 30분간 교반시켜서 미반응물을 완전히 반응시켰다.

이 共沈物의 수분을 거의 없인 다음, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 수용액을 섞어 30분간 교반시켜 slurry를 만든후 석유증발장치로 휴착수분을 순간 건조시켰다.

또 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O-Zn(OH)_2-6Fe(OH)_3$ 에서 석유를 제거하기 위하여 진공 pump로 석유를 강제여과 시켰으며, 시료속의 나머지 석유를 없애기 위하여 여러 번 acetone으로 회석시켜 여과시켰다. 이렇게 하여 얻은 시료는 아주 균일하고 미세한 분말이었다. 본 실험에서는 모두 1급시약을 사용하였다.

2.2 열분석

2.1에서와 같이 제조한 시료의 열화학 반응을 조사하기 위하여 DTA 및 TGA 시험을 하였다.

사용기기는 영국 stanton 사제 DTA (model standata 625)이었으며 Pt-Pt Rh 13% 열전대, full scale range 50mV, 가열속도 $10^{\circ}C/min$, 공기중 분위기였다.

2.3 X선회절

X선회절시험은 2.1에서 설명한 방법으로 만든 시

료를 공기중에서 $1200^{\circ}C$ 까지의 각 온도별로 2시간(온도상승속도: $180^{\circ}C/hr$) 煨燒(calcination)하여 인은 시료에 대하여 X선회절시험을 하였다. 또 共沈法과 제레식 방법으로 합성한 시료를 비교하기 위하여 $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 를 stoichiometric하게 조합하여 benzene을 넣은 철계 ball mill로 6시간 혼합 분쇄하여 건조시킨후 각 온도별로 煨燒한 시편의 X선회절시험도 하였다.

사용한 기기는 日本 Rigaku 사제 (model No. 2307)로서 $Co K\alpha$, 30kV, 15mV Fe filter였다.

2.4 煨燒 및 燒結試片의 微細構造 觀察

각 온도별로 하소한 시편의 미세구조는 전자현미경 (日本 JEOL사 model JSM 35)을 사용하여 $3000 \sim 6000$ 배의 배율로 관찰하였다. 그리고 $1000^{\circ}C$ 에서 하소한 시편을 steel ball mill을 이용하여 15시간 미분쇄하고 이를 3g씩 외경 23mm, 내경 10mm, 두께 $3 \cdot 3$ mm의 toroid로 가압성형(성형압력은 $10^6 N/m^2$)하여 $1200^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$ 에서 각각 공기중 2시간 소결(온도상승속도: $180^{\circ}C/in$)한 시편을 가압방향에 수직 및 평행한 단면을 연마한 후 HCl로서 etching하여 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였다.

2.5 磁性測定

$1200^{\circ}C$, $1250^{\circ}C$ 에서 소결한 toxic 시편에 $1 \cdot 2$ 차 코일을 감아 15.92kHz에서 이들의 impedance를 vector impedance meter (Hewlett Packard 4800A)를 사용하여 측정하고 比透磁率 μ_r 과 損失率 $\tan \delta$ 를 계산하였다. 또한 D. C. magnetic hysteresis loop tracer (Yokogawa type 3257)를 사용하여 hysteresis loop를 tracing하고 이 hysteresis loop상에서 각 시편의 殘留磁束密度 B_r 와 保磁力 H_c 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + 2NH_4NO_3 + 6H_2O$ 의 반응에서 $Zn(OH)_2$ 가 NH_4OH 에 약간 용해되기 때문에 0.2 N $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 0.2 N NH_4OH 용액계에서 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 증가에 따른 $Zn(OH)_2$ 의 생성량을 조사한 결과 Fig. 1과 같다.

이 결과를 보면 $Zn(NO_3)_2/NH_4OH$ 의 mole ratio 0.625 가 가장 적당하다는 것을 알 수 있다.

3.2 熱化學反應

DTA 및 TGA의 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2를 보면 $480^{\circ}C$ 부근에서 흡열반응과 증량감소를 보여주고 있다.

각 단독성분의 열분해반응은

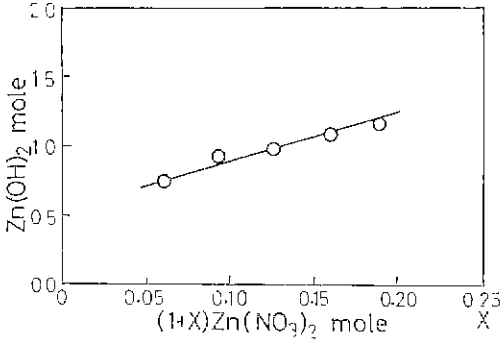


Fig. 1. Mole weight of Zn(OH)₂ precipitated by (1+X) Zn(NO₃)₂·6H₂O and NH₄OH 0.2N solutions.

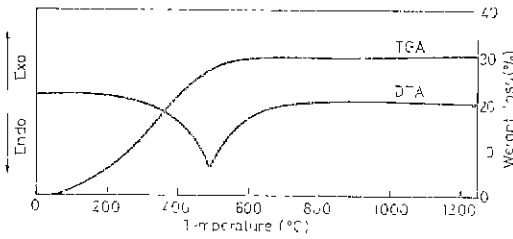
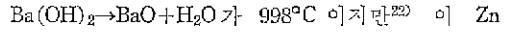
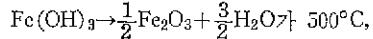
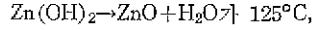


Fig. 2. DTA and TGA curve of coprecipitated sample.



(OH)₂, Fe(OH)₃ 및 Ba(OH)₂가 혼합되어 있을 때는 600°C 이하에서 분해함을 보이고 있다. 이 혼합물의 분해기구에 대하여서는 아직 알려지지 않았다.²³⁾

열중량분석에 의한 시료의 중량감소를 보인 열분해는 90~560°C 범위에서 일어남을 알 수 있다. 이때 560°C에서의 중량 감소량은 31%였으며 560°C 이상에서는 중량감소가 거의 없음을 보여주고 있다.

3.3 X선회절분석

Fig. 3은 2·1에서 설명한 방법으로 공침제조시편을 만들어 2·3에서 설명한 기기를 사용하여 하소온도에 따른 결정성상을 조사한 X선 회절상이다. 여기서 H는 공침시편은 HD는 제철식 제조시편을 나타내며 숫자는 하소온도와 유지시간을 나타낸다.

(예: H 1200-2; 공침으로 합성한 시료를 1200°C에서 2시간 하소한 시편)

이 결과 500~800°C 사이에서 Zn₂Y, Zn₂W, BaM 상이 보이기 시작하나 700°C 2θ=32.5°에서 나타난 상은 800°C에서 조금 약해졌지만 900~1100°C까지 점점 강해지다가 1200°C에서는 완전히 소멸되었다. 그리고

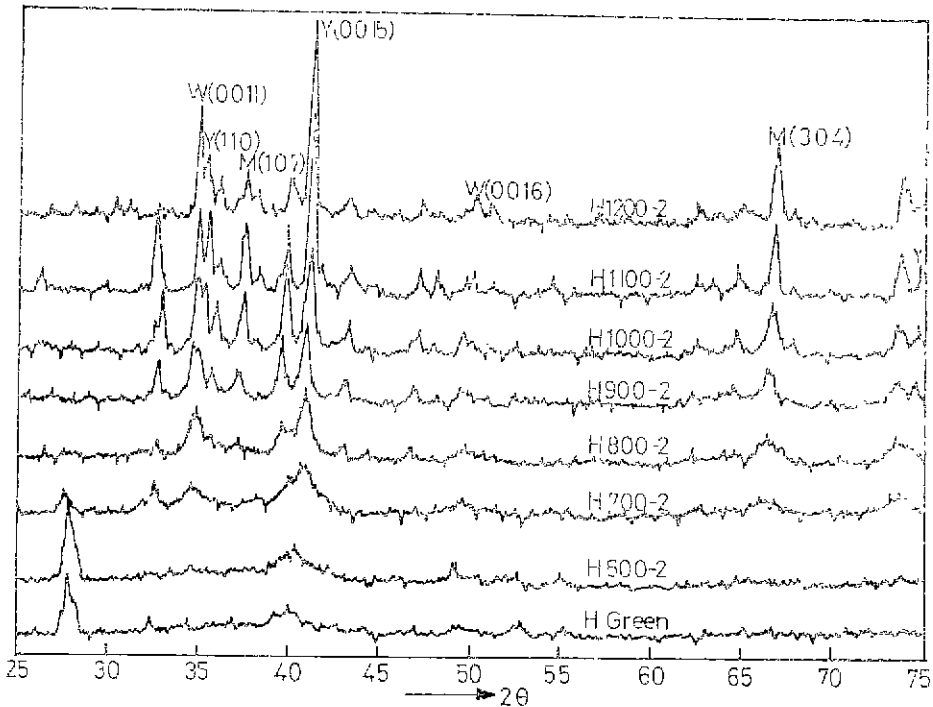


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of specimens prepared by coprecipitate method and calcined at various temperature, using Co-K α .

$2\theta=34.8^\circ$ 의 Zn_2W 상은 온도가 상승함에 따라 점점 커지고 있으며, 41.1° 의 Zn_2Y 상과 66.5° 의 $BaM(304)$ 도 온도상승에 따라 점점 커지는 것을 알 수 있다.

그러나 $Zn_2Y(110)$, (220) 과 $BaM(008)$, (107) 은 $1100^\circ C$ 까지는 점점 커졌으나, $1200^\circ C$ 에서는 오히려 작아졌고, $BaM(114)$ 는 $1000^\circ C$ 까지 커졌다가 $1100^\circ C$ 부터는 작아진 것이 특이하다.

$2\theta=34.8^\circ$ 의 Zn_2W 와 41.0° 의 Zn_2Y , 66.5° 의 BaM 상을 제외하고는 대체로 $1000^\circ C$ 까지는 커졌고, $1100^\circ C$ 에서는 $1000^\circ C$ 와 비슷하며 $1200^\circ C$ 에서는 모두 감소하여 나타나 있다. 3·2의 결과와 이 X선회절시험의 결과를 보면 공침법으로 제조한 hexagonal ferrite 결정들의 생성은 $600^\circ C$ 로부터 시작된다고 생각되며 대체로 $1000^\circ C$ 에서 끝나고 대표적인 상은 Zn_2Y , Zn_2W 및 BaM 이다. 또 Zn_2Y 가 가장 많이 생성되고 BaM 은 온도가 $1100^\circ C$ 이상이면 감소하는 현상을 보이고 있다. 따라서 Zn_2Y 상을 더 크게 할려면 높은 온도가 요구되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 2·3에서 설명한 재래식 방법으로 제조한 시편의 하소온도에 따른 X선 회절상이다.

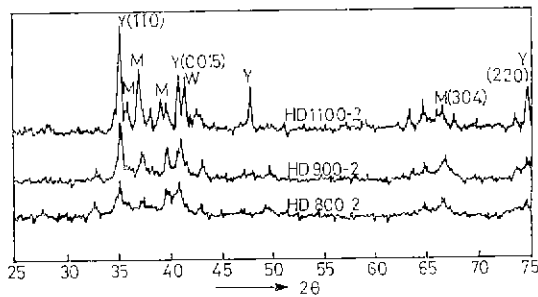


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens prepared by conventional method and calcined at various temperature, using Co-K α .

Fig. 4에서 $800^\circ C$ $2\theta=32.8^\circ$ 의 peak는 $1100^\circ C$ 에서 거의 소멸되었다. 그리고 $2\theta=35.8^\circ$ 의 $BaM(008)$ 과 48° 의 Zn_2Y 상은 $1100^\circ C$ 에서 갑자기 생성되었으니, 그외의 BaM , Zn_2W , Zn_2Y 상은 온도의 상승에 따라 커지고 있음을 보여주고 있는 반면 Zn_2Z 상은 거의 존재하고 있지 않다.

이것을 공침법과 비교해 보면 $2\theta=35.7^\circ$ 의 $Zn_2Y(110)$, 48° 의 Zn_2Y 는 공침법에서 보다 크나, $1100^\circ C$ 에서 Fig 3, 4를 비교할 때 재래식 제조법에서는 異相

이 共沈法보다 많으며, 共沈法의 $1200^\circ C$ 에서 Zn_2Y 상을 제외한 대부분의 상이 $1100^\circ C$ 에서 보다 작아졌기 때문에 異相억제의 한 방편으로 하소온도를 $1200^\circ C$ 로 올리면 좀 더 순수한 Zn_2Y 상을 얻을 수 있다고 생각된다. 또 共沈法 혹은 재래식 방법으로 Zn_2Y 를 합성할 때에 더 이상적인 합성물인 $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ 가 되지 않고, 위 결과에서 보는 바와 같이 많은 Zn_2W , BaM 등의 異相이 나타나 있으므로, 시료의 제조시 반응용액의 pH, 공침시의 용액의 온도, 공침 침전물의 방치시간, 석유증발중에 떨어지는 slurry 방울의 크기, 爐內의 분위기와 이의 생성과정 관계등을 좀더 자세히 조사해볼 필요가 있음을 알 수 있다.

또한 각 하소온도에서 생성된 각종 결정들의 크기 및 성장속도를 Scheerer식을 이용하여 X선 회절상에서 구한 결과 Fig. 5와 같다.

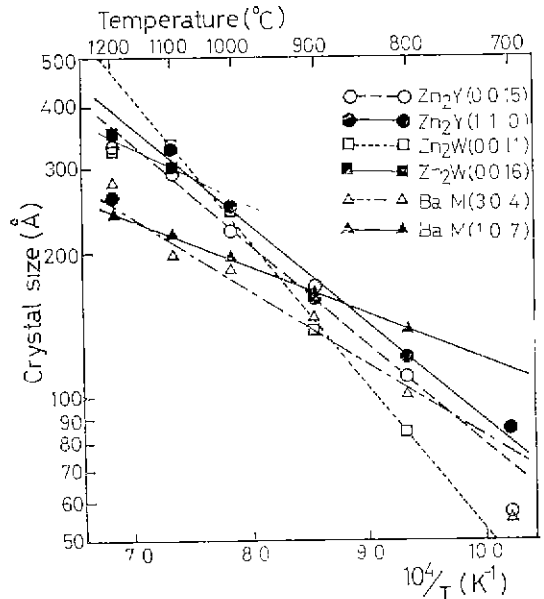


Fig. 5. The crystal sizes of hexagonal ferrites grown at various calcining temperature.

이 그림을 보면 대체로 온도가 상승함에 따라 $700^\circ C$ 정도에서 입자가 성장하기 시작하는데 대강 100\AA order에서 300\AA order정도이다.

이제 각 결정위자성장 活性化 energy를 Arrhenius식을 이용하여 구한 결과 Table 1과 같다.

Table 1을 보면 평균 Zn_2Y , Zn_2W 및 BaM 의 活性化 energy는 각각 대략 3.8, 5.4, 2.5×10^4 J/mole이다.

Fig. 6은 Zn_2Y , BaM , Zn_2W 의 X-선회절 상대 강도이다. 그림에서 $Zn_2Y(0015)$, $Zn_2W(0011)$, BaM

Table 1. Growing activation energies of hexagonal ferrite crystals during calcination from 800 to 1100°C.

crystal	(hkl)	activation energy (x10 ⁴ J/mole)
Zn ₂ Y	(0015)	3.75
Zn ₂ Y	(110)	3.75
Zn ₂ W	(0011)	5.37
Zn ₂ W	—	—
BaM	(304)	2.88
BaM	(107)	2.16

(304)는 온도 증가에 따라 상대강도가 증가하지만 그 외의 상은 조금 증가하거나 1100°C까지 증가하다가 1200°C에서는 오히려 적어지는 특징이 있음을 보여준다.

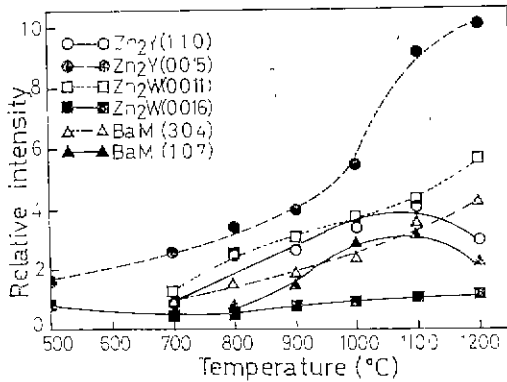


Fig. 6. Temperature dependence of X-ray diffraction intensity of the representative crystal surfaces.

3·4 하소시료의 미세구조

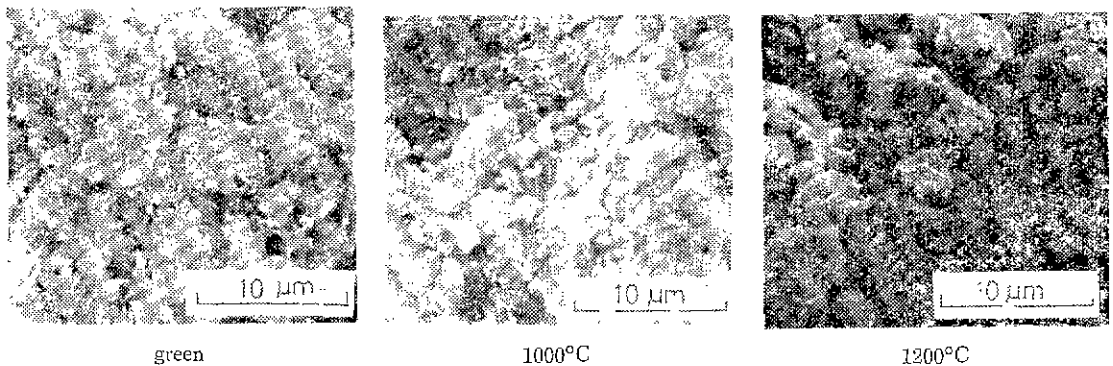


Fig. 7. Electron micrographs of sample, green and calcined at 1000, 1200°C for 2hrs.

공침시키고 순간건조시킨 시료와 이것을 1000°C, 1200°C에서 2시간 하소하여 얻은 sample을 전자현미경으로 관찰한 바 Fig. 7과 같다.

Fig. 7을 보면 green시료는 구형으로 aggregation되어 있음을 보이며 대체로 그 크기는 1.5μm이다. 이것은 slurry가 가는 유리관을 통하여 석유용탕에 떨어지면서 순간 건조될 때 그 높은 표면장력 때문에 구형이 된다고 생각된다. 1000°C에서 하소한 것은 외관상 큰 변화는 없으나 aggregation이 파괴되고 skeleton 결합이 結粒되어 있고 H₂O가 탈기한 기공도 일부 보인다.

이때 결정입자의 크기는 3.0μm이었다. 1200°C에서는 단결정의 hexagonal 결정립이 나타나고 많은 미세한 무정형 파편은 분해시의 분말이다. 평균입자 크기는 7.5μm이다.

3·5 소결시편의 미세구조

2·4에서 기술한 바와같이 소결한 시편의 미세구조를 조사한 결과 Fig. 8, 9와 같다. 이때 소결 분위기는 공기중이었으며 온도는 3°C/min로 상승시켰다.

각 그림의 (a), (b)는 가압방향과 수직 및 평행면을 나타내고 있다. 그림을 보면 1200°C에서 소결은 일어났으나, 입자성장이 완전하지 못하고 1250°C에서는 입자성장이 비교적 크게 되어 있다. 특이한 사실은 가압 단면과 수직인 단면은 hexagonal의 결정립이 크게 성장했고 평행단면은 대체로 층상구조를 보이고 있다. 이것은 어느정도 가압함으로서 orientation되고 또한 hexagonal 결정립들이 epitaxial하게 성장한다는 것을 보여준다. 이것은 흥미있는 결과로서 配向시편의 제조에 유용할 것이다.

1200°C에서 소결한 시편의 평균입경은 가압 수직면이 2.5μm, 가압평행면은 2.1μm이고, 1250°C의 경우

는 가압수직방향이 20 μ m이고 가압평행 방향의 층간 수직거리의 평균 6.6 μ m이다. 그리고 비교적 층간에 기공이 많이 존재한다.

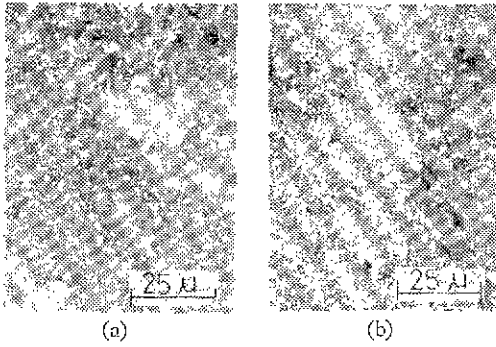


Fig. 8 Microstructure of specimen sintered at 1200°C for 2hrs.

- (a) : cross-section perpendicular to pressing direction
- (b) : cross-section parallel to pressing direction

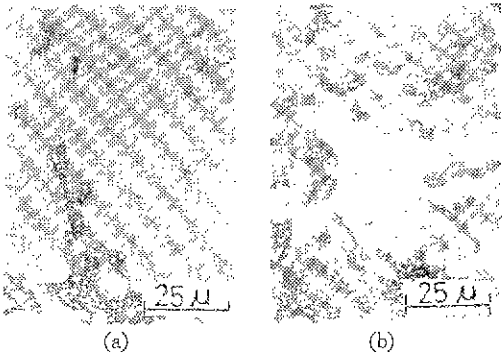


Fig. 9. Microstructure of specimen sintered at 1250°C for 2hrs.

- (a) : cross-section perpendicular to pressing direction
- (b) : cross-section parallel to pressing direction

3·6 磁性

2·5에서 기술한 바와 같은 방법으로 소결한 toroid 시편의 실은에서 D.C. hysteresis, 透磁率, 損失率을 測定한 결과 Fig. 10 및 Table 2와 같다.

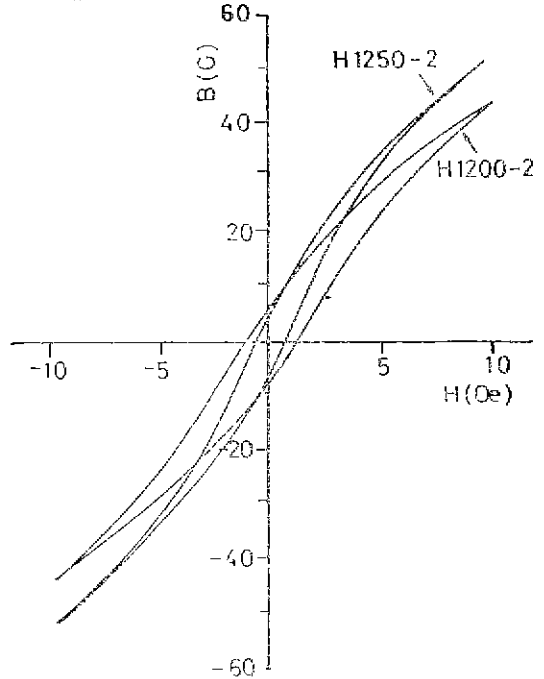


Fig. 10. Hysteresis curve of specimens sintered at 1200 and 1250°C for 2 hrs.

Table 2. Magnetic properties of sintered specimens, calcined at 1000°C for 2 hrs.

sintering condition	relative permeability μ_r	loss factor $\tan\delta$	remanent magnetic flux Br (G)	coersive force B_{Hc} (Oe)	hysteresis loss Wh (GOe)
1200°C 2hrs.	15	0.48	7.8	1.3	117
1250°C 2hrs.	18	0.45	6.8	0.7	73

Table 2를 보면 알 수 있는 바와 같이 투자율은 1200 및 1250°C에서 소결한 시편은 각각 15, 18이고 損失率은 0.48, 0.45이며, 殘留磁束密度(Br)는 7.8, 6.8G, 保磁力은 1.3, 0.7 Oe 그리고 磁氣履歴損失은 117 및 73 GOe이다. 이를보면 대체로 Zn₂Y로서의 투자율을 보이고 있고, soft ferrite로서의 특성을 나타내고 있으나, BaM의 영향으로 투자율이 Zn₂Y 코어의 투자율보다 약간 크고, 잔류자속밀도, 보자력 및 이력손실도 약간 크지만 soft ferrite로서 사용이 가능하다고 보여진다.

특히 1250°C에서 자성이 우수해진 것은 3.5에서 본 바와 같이 1250°C에서 소결한 것이 결정성장이 우수하

고 가입방향과 수직으로 c 면이 발달하여 자기 이방성 효과를 감소시킨 결과라고 생각된다.

4. 결 론

Zn(NO₃)₂·6H₂O와 FeCl₃·6H₂O를 NH₄OH로써共沈시켜 얻은 Zn(OH)₂, 6Fe(OH)₃ 혼합물을 Ba(OH)₂·8H₂O로써 slurry로 만들고 이를 석유증발법으로 순간 건조하여 얻은 시료를 실온부터 1250°C까지의 각 온도에서 2시간 하소할 때 각종 Hexagonal ferrite의 생성 과정은 X선회절, DTA, TGA 및 전자현미경으로 조사하고, 아울러 1000°C에서 2시간 공기중 하소시킨 시료를 가압성형후 1200°C, 1250°C에서 2시간 소결시킨 toroid 시편의 미세구조와 자성을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Zn(NO₃)₂, FeCl₃의 각 0.2N 용액을 NH₄OH 0.2 N 용액으로 共沈反應시켜 Zn(OH)₂+6Fe(OH)₃의 혼합물을 얻으려면 FeCl₃/NH₄OH, Zn(NO₃)₂/NH₄OH의 mole比는 각각 $\frac{1}{3}$, $\frac{5}{8}$ 로 할 때가 적당하였다.

2) Ba(OH)₂+Zn(OH)₂+6Fe(OH)₃의 혼합물은 200°C 부근에서 熱分解를 시작하여 500°C에서 가장 왕성하고 600°C 정도에서 끝난다. 이는 Ba(OH)₂의 분해 온도 998°C 보다 훨씬 낮다.

3) Ba(OH)₂+Zn(OH)₂+6Fe(OH)₃를 하소하여 생성되는 대표적인 hexagonal ferrite는 Zn₂Y, BaM, Zn₂W의 순으로서 각 결정성장 活性化 energy는 대략 3.8, 2.5, 5.4×10⁴ J/mole인 것으로 추정된다.

4) 공결시료, 1000°C 및 1200°C 하소시료의 입장은 각각 대략 1.5, 3.0, 7.5μm이고 특히 1200°C에서는 hexagonal 결정립이 나타난다.

5) 가압성형한 1250°C 소결시편은 C 면이 orientation 되어 미세구조 잘 성장한다.

6) 본 연구방법으로 합성한 hexagonal ferrite는 고주파 영역의 각종 磁芯材料로 사용이 可能하다.

참 고 문 헌

- 1) J. Smit, H P J. Wijn, "Ferrites", Philips Tech. Library, Eindhoven, Netherlands 177-188 (1965).
- 2) D. Epstein, J. A. Kohn and D. W. Eckart, "Permanent Magnets and Super-Conductors, New-Substituted Hexagonal Ferrites", *J. Appl. Phys* **36** (3) 1171 (1965).
- 3) J. L. Snoek, "Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above One Megacycle", *Physica*, **14**, 207 (1948).
- 4) S. P. Kuntsevich, Yu. A. Mamalui and A. S. Mil'er, "Magnetostriction of Zn₂Ba₂Fe₁₂O₂₃" *Soviet Phys. Solid State*, **10** (11), 2780 (1969).
- 5) 金泰玉, "ZnY(Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₃) 單結晶의 磁歪", 釜山大學校 附設 臨海地域開發 研究院 生産技術研究所 研究報告 第18輯, 175 (1978).
- 6) G. H. Jonker, H. P. J. Wijn and P. B. Braun, "Ferroplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for Very High Frequences", *Philips Tech. Rev.*, **18**, 145 (1966).
- 7) P. B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds," *Philips Rev. Rep.*, **12** p. 491 (1957).
- 8) A. L. Stuijrs and H. P. J. Wijn, "Crystal-Oriented Ferroplana", *Philips Tech. Rev.*, **19** (7-8), 209 (1958)
- 9) A. Tauer and S. Dixon, "Improvement of the Ferromagnetic Resonance Line Width of Single Crystal ZnY by New Growth Technique" *J. Appl. Phys.*, **35** (3), 1008 (1964).
- 10) R. O. Savage and A. Tauer, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites," *J. Amer. Cer. Soc.*, **47**(1), 13 (1964).
- 11) T. R. Aucoin and R. O. Savage, "Growth of Hexagonal Ferrite Crystal by a Modified Pulling Techniques", *ibid*, **37** (7) 2908 (1966).
- 12) J. Verweel, "Magnetic Properties of some Ferroplana Single Crystals", Thesis, Univ. of Amsterdam, Netherland (1966).
- 13) T. Iwasawa and H. Abe "The Application of Ferroplana Single Crystal to VTR Head", *Proc. of I.C.F.*, Tokyo p 349 (1970).
- 14) S. Shinoyama and Y. Sucmune, "Crystal Growth of Hexagonal Ferrites and Its Magnetic Characteristic", *ibid*, p. 346 (1970).
- 15) S. Shinoyama, "Growth and Magnetic Characteristics of ZnY Single Crystals," *日本電信電話 研究所 研究實用化報告*, **21** (11), 63 (1972).
- 16) T. Yamamoto, M. Kikuchi and S. Otsuli, "Development of Electromagnetic Wave Absorber by use of Y type Ferroplana," *Tokin Tech. Rev.*, **7** (1), 40 (1974).
- 17) 金泰玉, "Hexagonal Ferrite에 관한 연구 (I), Ferroplana Zn_{1-x}MnxY(Ba₂Zn_{2(1-x)}Mn₂Fe₁₂O₂₃)의 磁性", *J. Korean Cer. Soc.*, **13** (3), 13 (1976).

- 18) 金泰玉, "Hexagonal Ferrite에 관한 연구 (II), Ferroxplana $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}(\text{Ba}_2\text{Co}_2(1-x)\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41})$, Magnetostriction", *ibid*, **13** (4), 5 (1976).
- 19) 金泰玉, 辛鶴基, "Hexagonal ferrite에 관한 연구 (III), 공침법에 의한 Ferroxplana $\text{ZnY}(\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 합성과 그 磁性", *J Korean Ceram. Soc.*, **16** (2), 89 (1979).
- 20) R. O. Savage, S. Dixon Jr. and A Tauer, "Reduction of Ferrimagnetic Resonance Line Width and Critical Field in Single-Crystal ZnY by Mn Substitution", *J. Appl. Phys.* **36**, 873 (1965).
- 21) N. N. Agapova and T. M. Perekalia, "Magneto-Crystalline Anisotropy of Hexagonal Ferrite Single Crystal of the System $\text{Ba}_2\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ", *Soviet Phys. -Solid State*, **9** (8), 1825 (1968).
- 22) 岩波 "理化學辭典", 第3版 p. 674, 岩波書店(日本) (1972).
- 23) 湊敏夫, 松本清治, "炭酸バリウム (BaCO_3)" *エレクトロニクセラミクス*, **3**, 35-40 (1972).