

Hexagonal Ferrite 에 관한 研究 (Ⅰ)

Ferroplana $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)의 Magnetostriction

金 泰 玉

釜山大學校 工科大學

(1976年 6月 7日 接受)

Studies on the Hexagonal Ferrites (Ⅱ)

The Magnetostriction of Ferroplana $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)

Tae-Ok Kim

College of Engineering, Busan National University

(Received June 7, 1976)

ABSTRACT

Both oriented and non-oriented ferroplana $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) with $x=0.00, 0.45$ were prepared by conventional ceramic method. The magnetostrictions of thus prepared specimens were measured by use of the three terminal capacitor device at room temperature. The magnitude of measured values was approximately five times greater than that of ZnY ferroplana. The easy-magnetization plane at room temperature of both CoZ and $\text{Co}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Z}$ was their basal plane. The magnetostrictions in the basal plane and the other planes showed saturated values at magnetic field intensity of about 2Koe and 4Koe , respectively.

The magnetostriction constants K_1, K_2, K_3 and K_4 for CoZ were $-2.4, -10.5, -5.9$ and -45.2×10^{-6} , while those for $\text{Co}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Z}$ were $+0.1, -1.2, -6.3$ and -39.0×10^{-6} , respectively.

1. 緒 論

Z形 hexagonal ferrite $\text{B}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (MeZ 라고 나타낸, $\text{Me}=2$ 價金屬)는 Jonker et al.¹⁾에 의하여 發見된 六方晶系強磁性酸化物로서 $\text{BaO}-\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 3成分系에서 M, Y, W, U 및 X型 등과 相互關聯을 갖고 있는 것으로, 그 結晶構造는 Braun²⁾에 의하여 詳細히 研究된 바 그 空間群은 $\text{P}6_3/\text{mmc}$ 이다. 이 MeZ 는 特異한 結晶磁性を 갖고 있다. 卽 Me 가 Zn, Mg, Ni 및 Cu 인 境遇는 c-軸을 磁化容易軸으로 하고, Me 가 Co 인 卽에 限하여 $-53^\circ\text{C} \sim +207^\circ$ 사이에서는 c-面 (basal plane)을 磁化容易面, c-軸을 磁化困難軸으로 하고 c-面內의 磁氣異方性を 無視할 수 있는 Y形과 같은 ferroplana가 되고, 反面 -57°C 以下에서는 c-軸을 對稱軸으로 하는 圓錐面(圓錐半頂角 $\theta = \sin^{-1}$

$\left(\frac{K_1}{2K_2}\right)^{1/2}$, K_1, K_2 : 結晶磁氣異方性定數)을 磁化容易面으로 하는 特異한 磁性を 갖고 알려져 있다. 또한 CoZ 의 Co 代身 Zn 을 一定限度以上 置換시키면 室溫에서도 圓錐磁化容易面을 갖고 Petrova³⁾에 의하여 研究報告되어 있다. 그러나 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}$ 의 磁性を 더욱 細密히 研究하고, 또한 이 ferroplana의 미리메터波領域에서의 磁心材料等 應用을 위한 基礎的인 magnetostriction에 關한 研究는 全然 報告되어 있지 않은 實情이므로 이에 關하여 調査 研究할 바를 報告한다.

2. 實 驗

2.1 試料製作

$\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Z}$ ($\text{Ba}_3\text{Co}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $X=0.00, 0.45$)의 組成에 따라 特級試藥 $\text{BaCO}_3, \text{CoO}, \text{ZnO}$ 및 Fe_2O_3 를 mole 比로 配合하여 1kg 은 lot 로 하여 鐵製 ball mill

를 사용하여 充分히 混合하고, 1,200°C에서 1時間 煨燒後 다시 粗粉碎하고 다시 ball mill 로써 粒徑이 平均 1 μ 程度가 될때까지 微粉碎後 乾燥시키고, 加壓成形하여 1,280°C에서 4時間 燒成하므로써 無配向試料를 製作하였으며, 한편 高配向試料는 煨燒後 成形時 加壓方向과 直角으로 約 10Koe의 強磁場을 印加하여 粒了를 c-軸方向으로 配向시키고 燒成하여 製作하였다.

2.2 Magnetostriction 測定

ferroxplana $Co_{1-x}Zn_xZ$ 의 magnetostriction의 測定理論, 方法 및 裝置는 前報⁴⁾와 같다.

3. 結果 및 考察

3.1 Magnetostriction의 測定方向 및 磁場依存性

$Co_{1-x}Zn_xZ$ ($X=0.00, 0.45$) 高配向 및 無配向試料의 magnetostriction의 測定方向 및 磁場依存性을 測定한 結果 Fig. 1~4와 같았다.

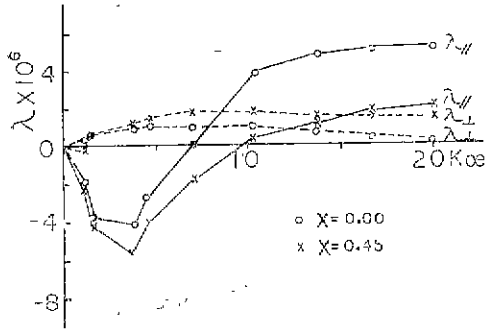


Fig. 1 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$, observing along c-axis under magnetic field rotating in the plane containing c-axis. where $\lambda_{//}$ and λ_{\perp} are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

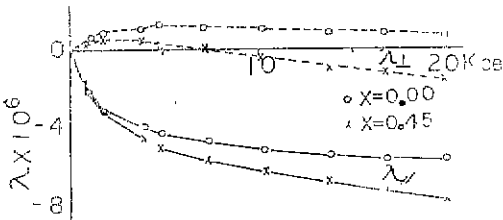


Fig. 2 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$, observing perpendicularly to c-axis under magnetic field rotating in the basal plane, where $\lambda_{//}$ and λ_{\perp} are magnetostrictions whose observing directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

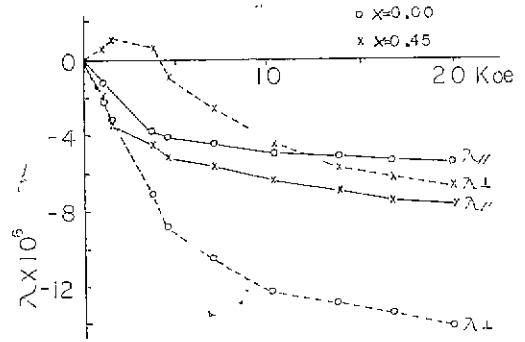


Fig. 3 Magnetic field dependence of the magnetostriction of oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$, observing perpendicularly to c-axis under magnetic field rotating in the plane containing c-axis, where $\lambda_{//}$ and λ_{\perp} are magnetostrictions whose observing direction are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

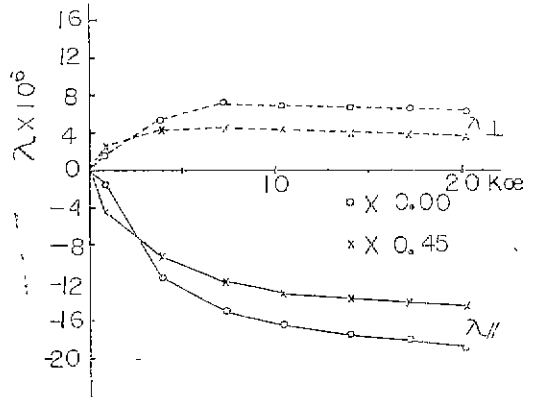


Fig. 4 Magnetic field dependence of the magnetostriction of non-oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$, where $\lambda_{//}$ and λ_{\perp} are magnetostrictions whose observing direction are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 c-軸方向으로 magnetostriction을 測定할 때 磁場이 直角인 境遇(c-面內) magnetostriction λ_{\perp} 은 約 2Koe, 平行인 境遇(c-軸方向) magnetostriction $\lambda_{//}$ 은 約 4Koe에서 飽和되며 Zn^{2+} 으로 Co^{2+} 를 置換하면 $(\lambda_{//}-\lambda_{\perp})$ 는 增加됨을 보이고 있다. $\lambda_{//}$ 는 約 -5×10^{-6} , λ_{\perp} 는 $+0.8 \times 10^{-6}$ 이고, paraprocess magnetostriction $d\lambda_{//}/dH$ 는 負(-), $d\lambda_{\perp}/dH$ 는 正(+)을 나타내고 있다. Fig. 2는 c-軸方向과 直角으로 magnetostriction을 測定하고, c-面內에 磁場을 回轉시킬 때의 magnetostriction λ 와 磁場과의 關係로서 約 2Koe에서 飽和되고 $\lambda_{//}$ 는 約 -3.5×10^{-6} , λ_{\perp} 는 $+0.8 \times 10^{-6}$

程度이며, Zn^{2+} 으로 Co^{2+} 을 置換하면 λ_r 는 若干 增加하고 λ_{\perp} 는 減少하나 ($\lambda_r - \lambda_{\perp}$)는 거의 變함이 없다. Fig. 3을 c-軸直角方向으로 magnetostriction을 測定한 結果로서 Zn^{2+} 로서 Co^{2+} 를 置換하면 c-軸方向의 飽和 magnetostriction은 負(-)에서 正(+)으로 變하는 特性을 보인다. 反面 paraprocess magnetostriction은 同一하여 變하지 않음을 보인다. λ_r 는 變動이 거의 없다.

Fig. 4는 無配向試料의 magnetostriction과 磁場間의 關係로서 λ_{\perp} 는 正(+), λ_r 는 負(-)이며, Zn^{2+} 으로 Co^{2+} 를 置換하면 飽和에 빨리 到達하나 ($\lambda_r - \lambda_{\perp}$)는 작아짐을 보인다.

各組成別 paraprocess magnetostriction $d\lambda/dH$ 는 Table 1과 같다.

3.2 Magnetostriction과 磁場間의 角度依存

Table 1. Paraprocess magnetostriction $d\lambda/dH$ of $Co_{1-x}Zn_xZ$, where λ_r and λ_{\perp} are magnetostrictions whose observation directions are parallel and perpendicular to magnetic field, respectively.

sample		observation		parallel to c-axis		perpendicular to c-axis		perpendicular to c-axis	
		mag. rotation		plane containing c-axis		c-plane		plane containing c-axis	
		magnetostriction		$d\lambda_r/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_r/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_r/dH \times 10^{10}$	$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$
oriented	CoZ	+0.5	-0.8	-0.8	-0.3	-0.4	-1.6		
	$Co_{0.55}Zn_{0.45}Z$	+0.7	-0.4	-1.4	-0.9	-1.4	-1.5		
nonoriented	CoZ	$d\lambda_r/dH \times 10^{10}$		$d\lambda_{\perp}/dH \times 10^{10}$					
	$Co_{0.55}Zn_{0.45}Z$	+2.0		+2.0		-0.6			
						-0.6			

高配向 및 無配向試料을 20Koe의 強磁場內에서 回轉시켰을 때 magnetostriction과 磁場印加方向의 角度와의 關係를 測定한 結果 Fig. 5~6과 같았다.

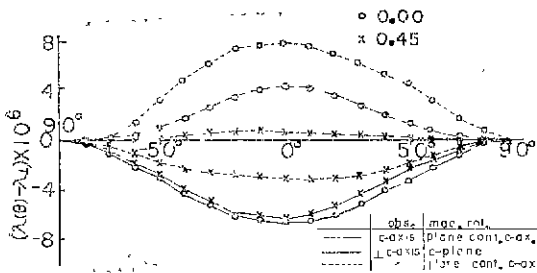


Fig. 5 Angular dependence of magnetostriction of oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$ at 20Koe.

Fig. 5는 高配向試料에 對하여 任意의 角度에서 測定한 magnetostriction $\lambda(\theta)$ 와 磁場과 直角方向으로 測定한 magnetostriction λ_{\perp} 의 差 ($\lambda(\theta) - \lambda_{\perp}$)로서 그 測定値는 $\cos 2\theta$ 로서 大體로 나타내어 짐을 보인다. c-軸直角方向으로 測定하고 c-面內에 磁場을 回轉하였을 境遇는 Zn^{2+} 으로 置換하여도 거의 變化가 없으나, c-軸直角方向으로 測定하고 c-軸을 包含하는 面內에 磁場을 回轉하면 顯著한 變化가 일어난다. 卽 Zn^{2+} 으로 置換하지 않았을 境遇는 ($\lambda(\theta) - \lambda_{\perp}$)는 正이나, Zn^{2+} 으로 置

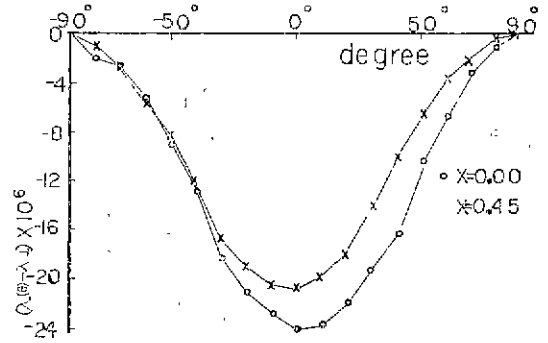


Fig. 6. Angular dependence of the magnetostriction of non-oriented $Co_{1-x}Zn_xZ$ at 20Koe.

換하면 負가 되며 그 값도 約 半으로 작아진다. c-軸方向으로 測定하고 c-軸을 包含하는 面內에 磁場을 回轉시키는 境遇도 작아짐을 보이나 符號는 變動이 없다. Fig. 6은 無配向試料의 magnetostriction과 磁場間의 角度關係로서 Zn^{2+} 으로 Co^{2+} 代身 0.45 mole比 置換시키면 magnetostriction ($\lambda(\theta) - \lambda_{\perp}$)은 若干 작아진다.

3.3 平行 및 直角方向 magnetostriction의 差 ($\lambda_r - \lambda_{\perp}$)
 $Co_{1-x}Zn_xZ$ 의 高配向 및 無配向試料의 各 測定方向에 對하여 20Koe의 磁場을 回轉시키에 따른 平行 및 直角方向 magnetostriction의 差 ($\lambda_r - \lambda_{\perp}$)를 5回 測定하고 平均한 結果, 前報⁴⁾에서 定義한 $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$ 및 λ_S 는 Table 2와 같다.

Table 2. Differences in magnetostrictions parallel and perpendicular to magnetic field ($\lambda_r - \lambda_l$)

sample	observations	parallel to c-axis	perpendicular to c-axis	perpendicular to c-axis	random
	mag. rotation	plane containing c-axis	c-plane	plane containing c-axis	"
	magnetostriction	$\lambda_A (= \lambda_r - \lambda_l) \times 10^6$	$\lambda_B (= \lambda_r - \lambda_l) \times 10^6$	$\lambda_C (= \lambda_r - \lambda_l) \times 10^6$	$\lambda_S (= \lambda_r - \lambda_l) \times 10^6$
CoZ		-4.6	-5.9	-8.9	-14.6
Co _{0.55} Zn _{0.45} Z		+0.9	-6.3	-2.8	-12.0

3.4 magnetostriction 定數

以上 實驗한 結果를 綜合 檢討하고 Table 2의 $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C$ 및 λ_S 와 前報⁴⁾에서 誘導한 magnetostriction constants K_1, K_2, K_3 및 K_4 와의 關係式을 利用하여 magnetostriction constants를 求한 結果 Table 2와 같다.

Table 3. Magnetostriction constants of Co_{1-x}Zn_xZ

Sample	$K_1 \times 10^6$	$K_2 \times 10^6$	$K_3 \times 10^6$	$K_4 \times 10^6$
CoZ	-2.4	-10.5	-5.9	-45.2
Co _{0.55} Zn _{0.45} Z	+0.1	-1.2	-6.3	-39.0

Table 3을 보면 K_4 가 대단히 크고, 負이며 Zn²⁺으로 Co²⁺代身 0.45mole比 置換시키면, K_1, K_2 의 값이 크게 變함을 보인다. 이에 對한 理論的 究明은 아직 確立되어 있지 않으나, Co_{1-x}Zn_xZ의 磁區 및 磁化機構의 解釋을 爲한 基礎的 資料가 될 수 있으리라 본다.

4. 結 論

ferroxplana Co_{1-x}Zn_xZ (Ba₃Co_{2(1-x)}Zn₂Fe₂₄O₄₁, X=0.00, 0.45)의 高配向 및 無配向試料의 magnetostriction을 調査研究한 結果는 다음과 같았다.

(1) Co_{1-x}Zn_xZ의 magnetostriction은 ZnY에 比하여 4~5倍程度 크므로 미리메타波에서는 透磁率이 後者보다 작아지리라 豫想되며 ZnY보다는 磁心材料로서는 덜 優秀하나 ferroxplana보다는 훨씬 그 成能이 越等하다.

(2) 室溫에서는 Co_{0.55}Zn_{0.45}Z도 c-面을 磁化容易面으로 하는 ferroxplana이다.

(3) c-面內에서는 約 2Koe. 그 外의 方向에서는 約 4Koe에서 magnetostriction은 飽和되고, 그 以上의 磁場에서는 paraprocess magnetostriction을 나타낸다.

(4) CoZ와 Co_{0.55}Zn_{0.45}Z의 magnetostriction constants K_1, K_2, K_3 및 K_4 는 各各 -2.4×10^{-6} , -10.5×10^{-6} , -5.9×10^{-6} , -45.2×10^{-6} 및 $+0.1 \times 10^{-6}$, -1.2×10^{-6} , -6.3×10^{-6} , -39.0×10^{-6} 이다.

謝辭

本 研究를 爲하여 綿密히 指導하여 주신 日本 東北大學 N. Tsuya 教授와 K. Arai 博士에게 깊은 謝意를 드린다.

參考文獻

- 1) G. H. Jonker, H. P. Wijn and P. B. Braun, "Ferroxplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for Very High Frequencies", *Philips Tech. Rev.*, **18**(6), 145 (1956).
- 2) P. B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds", *Philips Res. Rep.*, **12** 491 (1957).
- 3) I. I. Petrova, M. A. Vinnik and L. N. Grigor'eva, "Magnetic Structure of the Hexaferrite Ba₃Me₂Fe₂₄O₄₁ (Me₂Z)", *Soviet Phys. -Solid State* **9** (10), 2389(1968).
- 4) 金 泰玉, "Ferroxplana ferrite 에 관한 研究(I), Ferroxplana Zn_{1-x}Mn_xY (Ba₃Zn_{2(1-x)}Mn₂Fe₁₂O₂₂)의 磁性", 窯業會誌 **13** (3), 13 (1976).