

공침법에 의해 제조된 육방정 산화철 $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 의 특성

신형섭 · 이상걸 · 권순주
포항공과대학 재료 · 금속공학과
(1991년 9월 25일 접수)

Properties of Hexaferrite $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ Prepared by Coprecipitation Method

H.S. Shin, S.G. Lee and S.J. Kwon
Dept. Mat'l Sci. & Eng., Pohang Institute of Sci. & Tech.
(Received September 25, 1991)

요 약

육방정 산화철 계열의 $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 를 공침법을 이용하여 합성하였으며, 생성된 Co_2Y 의 구조와 자기적 특성이 연구되었다. 바륨, 코발트, 2가 철이온 등이 Co_2Y 의 조성으로 녹아있는 염화물 수용액(양이온 몰비 $\text{Ba}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{2+} = 1 : 1 : 6$)을 수산화나트륨과 과산화수소가 혼합되어 있는 용액에 첨가하여, 2가 철이온의 급격한 산화와 동시에 수산화공침물의 생성을 유도하였다. 이 수산화공침물은 열처리 온도 900°C 이상에서 단일상의 Co_2Y 로 변화하였다. 900°C 에서 생성된 Co_2Y 는 평균크기 $4\ \mu\text{m}$, 판상비 10 이상인 육각판상 입자였다. 생성된 Co_2Y 의 구조를 Rietveld법으로 분석한 결과, 격자상수가 $a_0 = 5.8602\text{\AA}$, $c_0 = 43.512\text{\AA}$ 이었다. 그리고, Co_2Y 는 포화자화가 $30\ \text{emu/g}$, 보자력이 $170\ \text{Oe}$ 정도인 연자성체였다. 한편, Co_2Y 의 표준 X-선 회절무늬가 제시되었다.

ABSTRACT

It had been studied the structure and the magnetic properties of single phase $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ powder, one of the hexagonal ferrite. The material was successfully prepared by a commercially applicable coprecipitation method. Adding aqueous solution of BaCl_2 , CoCl_2 and FeCl_2 ($\text{Ba}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{2+} = 1:1:6$ in mole ratio) to a mixture of NaOH and hydrogen peroxide solution, coprecipitate was formed with rapid oxidation of ferrous to ferric ion. The coprecipitate transformed to single phase Co_2Y powder at heat treatment temperatures as low as 900°C . The shape of Co_2Y particles obtained at 900°C was hexagonal plate-like (diameter $\sim 4\ \mu\text{m}$, aspect ratio > 10). The structure of the Co_2Y was refined by a Rietveld analysis of the measured X-ray diffractogram. The lattice parameters are $a_0 = 5.8602\text{\AA}$ and $c_0 = 43.512\text{\AA}$. Co_2Y is a soft magnetic material with saturation magnetization $30\ \text{emu/g}$ and coercivity $170\ \text{Oe}$. A standard X-ray diffraction pattern for Co_2Y is proposed as well.

1. 서 론

육방정 산화철은 철과 바륨(또는, 스트론튬, 납, 칼슘). 그리고, 2가 전이금속으로 구성된 육방정구조 산화철의 총칭이다. 이들 산화철은 구조의 구성형태에 따라 M, W, X, Y, Z형 등으로 구분된다. 육방정 산화철의 결정립들은 일반적으로 육각판상의 형태를 갖고 있으며, 판면에 수직한 방향이 결정학적 c축이다¹⁾.

대부분의 육방정 산화철은 c축이 자화용이축이다. 그러나, Y형 계열의 육방정 산화철은 상온에서 c면(basal

plane)이 자화용이면인 물질이다. 이 계열 물질의 합성 및 특성에 대한 연구는 Jonker 등²⁾에 의하여 처음 수행되었는데, 그들은 이 물질을 Ferroxplana라고 명명하였다. 그 이후, 1970년 중반에 이르기까지 구조 및 성분, 전자기특성, 응용 등에 대한 많은 연구가 수행되었으며³⁾, 최근에는 높은 고주파 흡수능을 갖는 Y형 육방정 산화철을 전파흡수체로 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다^{3,4)}.

Y형 육방정 산화철은 $\text{A}_2\text{B}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{A} = \text{Ba}$ 또는 Sr , $\text{B} =$ 2가 전이금속)의 화학식으로 나타내며, 본 연구에서와 같

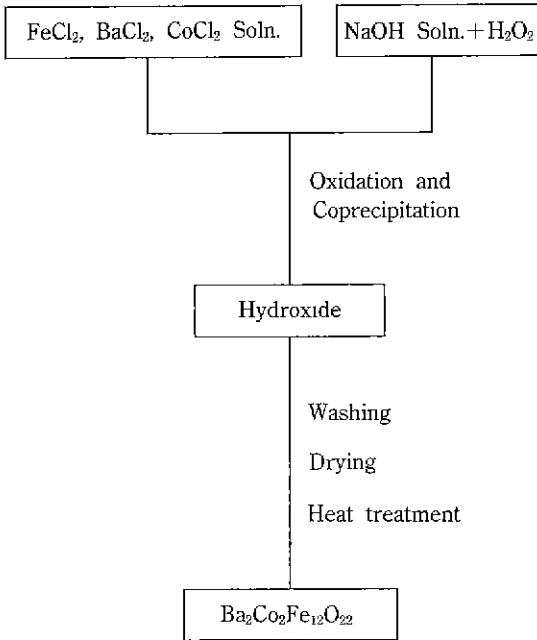


Fig. 1. Procedure for the preparation of Co_2Y powder.

이 바륨과 코발트가 사용되었을 경우에는 간단하게 Co_2Y 로 표기한다. 이 물질의 단위격자는 3화합식($\text{A}_3\text{B}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$)으로 구성되며, 공간군은 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 으로 분류된다⁵⁾. 또한, 단위격자에는 18개의 산소층이 포함되며, T-block($\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$)과 S-block($\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Me=2가 전이금속)이 육방정 c축을 따라 120° 씩 회전한 형태로 쌓여 있다. 따라서, 구조가 $\cdots(\text{TS})(\text{TS})'(\text{TS})\cdots$ 로 표시되는데, 여기에서 '는 c축을 120° 회전한 형태를 나타낸다⁶⁾. 최근에는 Collomb 등이 X-선 단결정 분석에 의한 Zn_2Y 의 상온구조⁷⁾와 중성자 회절분석에 의한 Co_2Y 의 고온구조⁸⁾를 연구하였다.

Y형 육방정 산화철의 합성에는 보편적인 제조방법인 고상반응법이 주로 이용되어 왔으며^{1,2,5,8-10)}, 기초적인 물질 특성을 연구하고자 할 경우에는 단결정의 제조법인 flux법이 이용되어 왔다^{7,11)}. 그런데, 기 보고에서는 단일상의 산화철이 제조된 것이 아니라, 제조된 물질을 산처리하여 Y형 산화철을 추출해내는 방법을 사용하였다. 따라서, 수율이 매우 낮다. 더욱이, 상용 전파흡수체는 대부분 산화철 분말-고무의 복합체로 제조되고 있으며, 그 기능은 분말의 특성에 의해 결정된다^{3,4)}. 따라서, 개개 입자가 응집 및 소결되지 않고, 적절한 입도 및 입도분포를 갖는 분말을 제조할 필요가 있으며, 분말의 이방성을 이용할 경우에는 입자의 형태도 매우 중요하다.

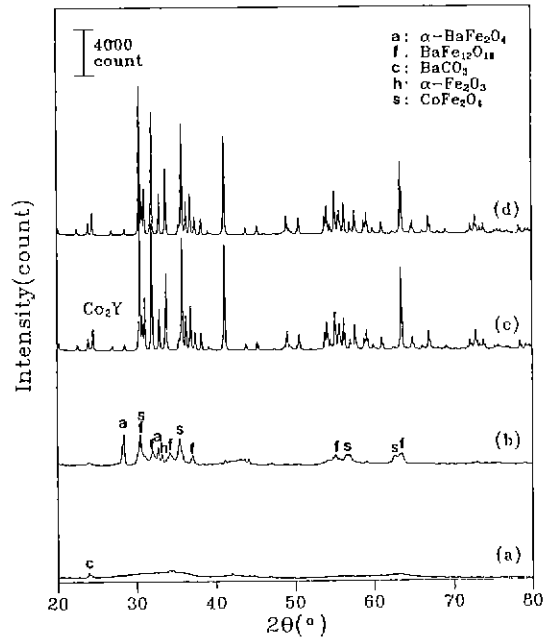


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the coprecipitates heated at various temperatures for 5 hrs. (a) coprecipitate (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

본 연구에서는 비교적 저온에서 산화철 분말을 합성할 수 있는 방법인 공침법^{12,13)}을 이용하여, Y형 육방정 산화철인 Co_2Y 의 분말을 합성하였다. 그리고, 생성된 Co_2Y 의 구조를 Rietveld법으로 분석하였으며, 자기적 특성에 대해서도 검토하였다. 아울러 Co_2Y 의 표준 X-선 회절무늬를 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

공침법에 의한 Co_2Y 의 제조과정을 Fig.1에 나타내었다. 바륨, 코발트 2가, 철 2가 염화물을 각 이온의 몰비가 1 : 1 : 6이 되게 수용액에 용해시킨 다음, 과산화수소가 혼합되어 있는 수산화나트륨과 산화-공침반응을 시켰다. 이때의 $[\text{Ba}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+}]/\text{H}_2\text{O}$ 는 0.1 mole/l였으며, $[\text{OH}^-]/[\text{Ba}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+}]$ 는 8이었다. 그리고, 과산화수소는 철 2가 이온이 3가 이온으로 완전히 산화되는데 이론적으로 필요한 양의 2배를 혼합하였다. 또한, 공침합성 과정에서 pH는 거의 14가 유지되었다. 생성된 공침물은 에틸알콜을 이용하여 세척한 다음, 건조기에서 100°C 로 48시간 건조하였다. 건조된 시료는 열처리로를 이용하여 대기압 분위기로 여러 온도에서 5시간 열처리

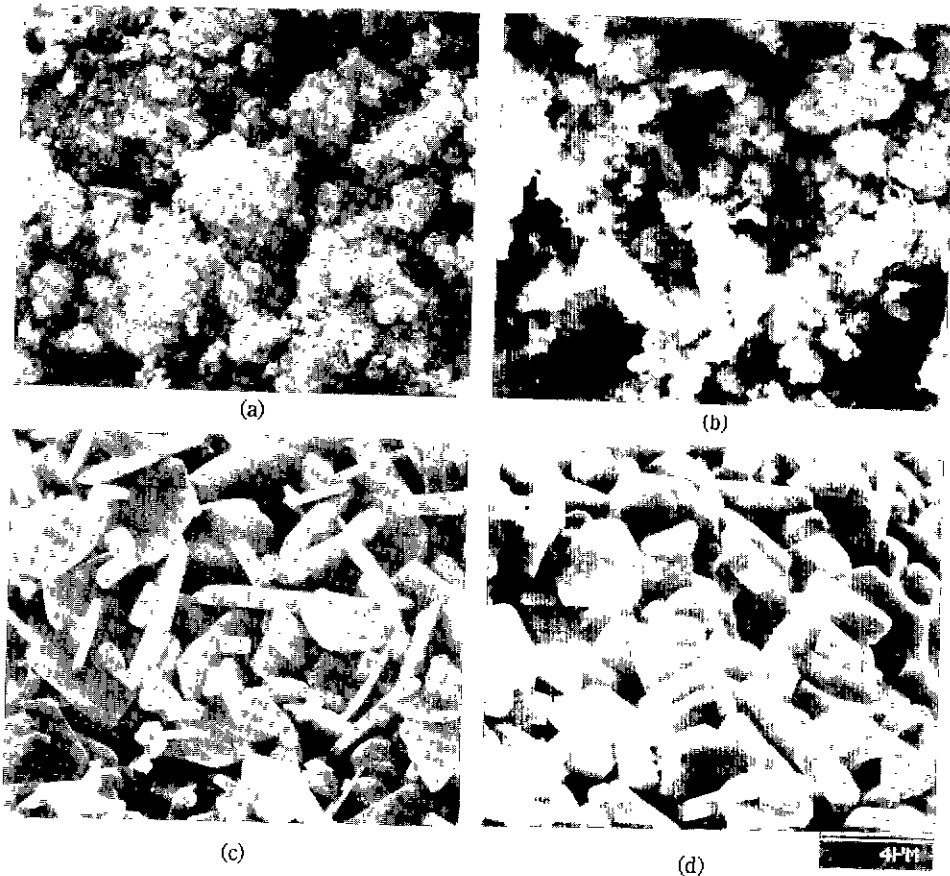


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the coprecipitates heated at various temperatures for 5 hrs. (a) coprecipitate (b) 800°C (c) 900°C (d) 1000°C

한 다음 상온까지 냉각하였다.

2.2. 시료의 분석

여러 온도에서 열처리된 시료의 생성상은 X-선(Cuka)으로 측정된 상온 분말 회절(XRD)무늬로 관찰하였으며, 시료의 형태는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. Co_2Y 의 구조는 Rietveld법으로 분석되었다. X-선 회절무늬는 $20 \sim 80^\circ 2\theta$, 0.04° step , 20 sec/step 의 조건으로 상온에서 측정하였으며, 회절무늬의 정밀화에는 프로그램 RIETAN(RIETveid ANalysis)¹⁴⁾이 이용되었다. Co_2Y 의 자기적 특성은 진동시료자기측정기(VSM)를 이용하여, 인가자장 20000 Oer 로 관찰하였다. 그리고, Curie 온도는 열자기분석기(TMA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Co_2Y 의 생성

공침물 및 각 온도에서 5시간 열처리된 시료의 X-선 회절무늬를 Fig. 2에 나타내었다. 공침물에서는 폭넓은 비정질의 회절무늬와 미량의 바륨카보네이트(BaCO_3) peak이 관찰되었다. 800°C에서 열처리된 시료에서는 비정질상과 peak 강도가 낮고 broad한 $\alpha\text{-BaFe}_2\text{O}_4$, 바륨페라이트($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), 바륨카보네이트, 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 스피넬(CoFe_2O_4) 등의 혼합상이 관찰되었으나, 각각의 상을 명확히 분리해 낼 수 없었다. 그러나, 900°C에서 열처리된 시료에서는 Co_2Y 의 단일상이 관찰되었다. 그리고, 1000°C에서 열처리된 시료에서도 900°C와 마찬가지로 Co_2Y 의 단일상이 관찰되었으며, 회절무늬의 형태도 거의 비슷하였다.

공침물 및 각 온도에서 5시간 열처리된 시료의 미세 구조를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 공침물과 800°C에서 열처리된 시료에서는 미세한 입자들의 응집체가 관찰되었다. 그러나, Co_2Y 의 단일상이 관찰된 900°C에서 열처리된 시료에서는 비교적 균일한

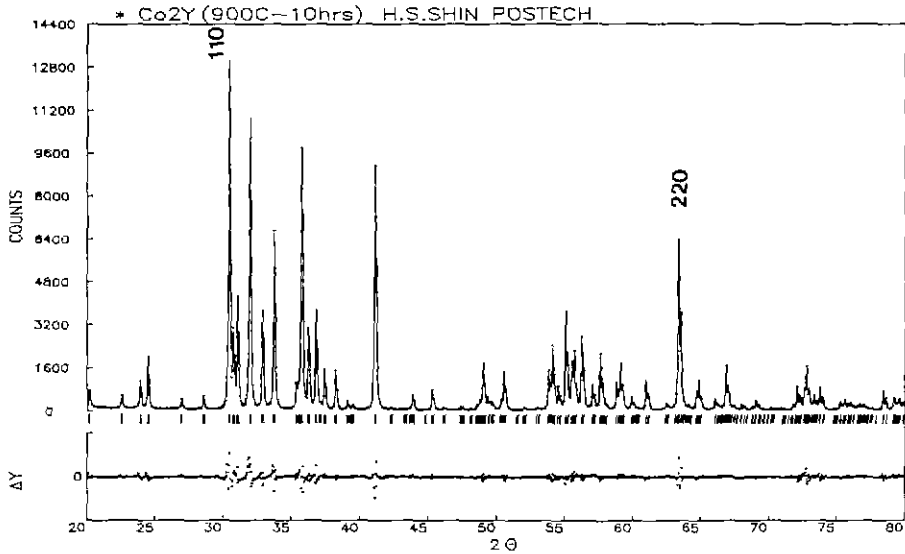


Fig. 4. Rietveld refinement for the X-ray diffraction pattern of Co_2Y powder.

판상형태의 입자가 관찰되었는데, 입자의 평균크기는 약 $4\ \mu\text{m}$ 이고, 판상비가 10 이상이었다. 그리고, 1000°C 에서 열처리된 시료에서도 판상의 입자가 관찰되었는데, 입자의 크기는 900°C 시료와 비슷하였으나, 두께는 더 두꺼웠다.

고상반응법을 이용하여 Co_2Y 를 합성할 경우, Co_2Y 단일상은 1200°C 이상의 고온에서 얻어지며, Y형 육방정 페라이트는 1400°C 이상의 온도에서는 바륨이 많이 함유된 상과 스피넬상으로 분리된다^{12,9)}. 그래서, 단일상의 Co_2Y 를 얻기가 매우 어려우며, 합성된 시료도 고온에서 열처리되었기 때문에 입자간 소결이 심하다. 그러나, 본 연구에서는 공침합성법을 이용하여 고상반응법보다 낮은 온도인 900°C 에서 단일상의 Co_2Y 분말을 합성하였다. X-선 회절무늬와 전자현미경 관찰 결과에서, Co_2Y 가 결정성이 낮은 미립자로부터 생성하였음을 볼 수 있었으며, 900°C 에서 생성된 판상형태의 Co_2Y 입자는 1000°C 에서 두께방향으로 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 공침합성법을 이용할 경우 Co_2Y 가 낮은 온도에서 합성될 수 있었던 것은, 공침물을 구성하는 미립자들이 매우 높은 에너지 상태에 있어, 이러한 과잉에너지가 변태의 구동력으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 그리고, 판상 형태를 갖는 Co_2Y 입자는 표면에너지를 줄이기 위한 방향, 즉, 판면에 수직인 두께방향(결정 c축 방향)으로 입자가 성장하였다고 판단된다. 그러나, 입자의 두께가 두꺼워짐에 따라 확인해지는 입자의 옆면은 $(hk\cdot 0)$ 가 아닌 $(hk\cdot l)$ 의 pyramidal 면(Fig. 3d 화살표)이다. 구조에서

이러한 pyramidal 면은 $(00\cdot l)$ 과 마찬가지로 산소 조밀 층으로 구성되어 있는데, 그면의 표면에너지도 비교적 낮으리라 추정된다. 한편, 공침물에서 관찰된 미량의 바륨카보네이트는 시료의 취급과정에서 유리된 바륨이온이 공기중의 CO_2 와 결합하여 생성되었다. 그런데, 800°C 에서 Co_2Y 의 상이 관찰되지 않았고, 900°C 에서는 Co_2Y 의 단일상이 관찰되었기 때문에, 미량의 카보네이트가 Co_2Y 의 생성에는 거의 영향을 미치지 않았다고 생각되었다.

3.2. Co_2Y 의 구조와 자기적 특성

Co_2Y 의 구조는 X-선 회절무늬를 Rietveld법으로 분석하여 관찰하였다 Collomb 등⁹⁾은 Co_2Y 의 구조를 paramagnetic 상태인 480°C 에서 중성자회절을 이용하여 관찰하였다. 그런데, 그들에 의해 연구된 것이 480°C 에서의 구조일지라도, 이온이 특정 위치를 차지하는 분율은 상온과 큰 차이가 없으리라 판단되었다. 따라서, 본 연구에서는 Rietveld 분석과정에서 입력되는 이온의 분율은 Collomb 등의 보고를 그대로 이용하였다.

900°C 에서 합성한 Co_2Y 의 X-선 회절무늬를 Rietveld법으로 정밀화하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림의 상단에는 점선으로 측정값, 실선으로 계산값을 나타내었으며, 하단에는 편차를 표시하였다. 측정값과 계산값의 편차는 분산된 peak에 대해서는 $R_{wp}=0.104$, 적분된 peak에 대해서는 $R_F=0.016$ 이었으며, 적분된 peak에 대한 정밀화 정도가 매우 양호하였다.

Rietveld 정밀화 결과, $(11\cdot 0)$, $(22\cdot 0)$ 등과 같이 c축에

Table 1. Atomic Positions and Population Parameters for Co_2Y

Sites	Atoms	Positions	x	y	z	P_{Co}^*
	Ba	6c	0	0	0.3001(0)	
IV(T)	Me1	$6c^{\text{IV}}$	0	0	0.3763(2)	0
IV(S)	Me2	$6c^{\text{IV}}$	0	0	0.1521(9)	0.27(2)
VI(T)	Me3	$6c^{\text{VI}}$	0	0	0.0657(5)	0
VI(T)	Me4	3a	0	0	0	0.18(3)
VI(S)	Me5	3b	0	0	0.5	0.09(4)
VI(T-S)	Me6	18h	0.5045(2)	-0.5045	0.1098(0)	0.20(2)
(T)	O1	6c	0	0	0.4196(5)	
(S)	O2	6c	0	0	0.1965(8)	
(S)	O3	18h	0.1777(1)	-0.1777	0.1392(2)	
(T)	O4	18h	0.8307(3)	-0.8307	0.0844(8)	
(T)	O5	18h	0.1599(9)	-0.1600	0.0291(2)	

* Co portion (Ref. 8), ** $a_0=5.8602(3) \text{ \AA}$, $c_0=43.511(9) \text{ \AA}$

평행한 면들은 측정된 강도가 계산된 강도보다 높게 나타났다. 입자의 형태가 판상이며, 판면에 수직방향을 결정 c축으로 하는 Co_2Y 는 c축에 나란한 면들의 유효 입자크기가 다른 면보다 크다. 따라서, 이들 면들은 다른 면에 비하여 peak broadening이 작다¹⁵⁾. 그런데, 프로그램 RIETAN¹⁴⁾에서는 broadening이 전체 peak에 공동으로 적용되는 함수로 입력되기 때문에, 정밀화 과정에서 (11·0), (22·0) 등과 같이 입자의 판면에 수직인 면들은 broadening이 실제보다 크게 입력되어 peak의 높이가 낮게 계산된다. 그러나, 각 peak의 면적을 적분하여 상대강도로 나타내면, 입자의 형태 및 크기에 관계없이 일정하게 된다. 정밀화 결과에서, 분산된 peak의 측정과 계산 사이의 편차가 큰 까닭은, 입자의 형태가 판상이기 때문에 broadening이 각 peak에 대하여 일정하지 않기 때문이라 판단된다. 한편, 분산된 peak에 대한 정밀화 정도가 양호하지 않으나, 입자의 형태에 영향을 받지 않는 적분된 peak에 대한 정밀화 정도는 매우 높다. 따라서, Co_2Y 의 X-선 회절무늬를 Rietveld 정밀화하여 얻은 구조에 대한 정보는 신뢰할 수 있다.

Co_2Y 의 Rietveld 정밀화에 의해 얻어진 격자상수는 $a_0=5.8602\text{\AA}$, $c_0=43.512\text{\AA}$ 였으며, 밀도는 5.447 g/cm^3 으로 계산되었다. 그리고, 단위정 내의 비륨, 철과 코발트, 산소 등의 위치는 Table 1과 같았다. 격자상수는 JCPDS card¹⁶⁾에 보고된 $a_0=5.88\text{\AA}$, $c_0=43.56\text{\AA}$ 와는 약간 차이가 있었으며, Co_2Y 다결정에 대하여 Collomb 등⁸⁾이 상온에서 측정된 $a_0=5.860\pm 0.001\text{\AA}$, $c_0=43.512\pm 0.005\text{\AA}$ 와는 거의 비슷하였다. 상온에서 측정된 X-선 회절무늬로부터 얻은 원자의 위치는 480°C 에서 측정된 Collomb 등의 보고와

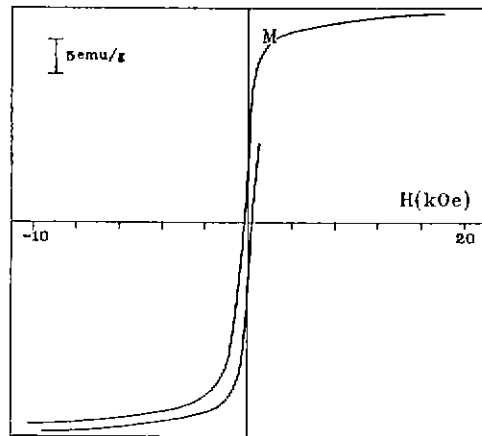


Fig. 5. Magnetic hysteresis loop of Co_2Y powder. Is: 30.0 emu/g, Ir: 7.3 emu/g, Hc: 173 Oe, applied field: 20000 O

약간의 차이를 나타냈으며, 오히려, Zn_2Y 에 대하여 상온에서 측정된 보고⁷⁾와 유사하였다.

900°C 에서 열처리하여 제조한 Co_2Y 분말의 자기 이력곡선을 진동시료 자기측정기로 상온에서 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 인가자장 20000 O에서 측정된 자기특성은 포화자화가 30 emu/g, 보자력이 170 Oe 정도인 연자성체였다. 포화자화는 Jonker 등²⁾이 Co_2Y 소결체에서 얻은 값에 88%였다. 한편, Co_2Y 의 열자기 분석결과 Curie 온도는 $320\pm 5^\circ\text{C}$ 였다. 이 결과는 Albanese 등⁶⁾이 보고한 $340\pm 5^\circ\text{C}$ 보다는 낮은 온도이나, Collomb 등⁸⁾이 보고한 $320\pm 5^\circ\text{C}$ 와는 일치하는 온도이다.

Table 2. JCPDS Card 19-100* Compared with X-ray Powder Pattern Data Observed for Co₂Y**

d(Å)	I/I _{max}	h	k	l	d(Å)	I/I _{max}	h	k	l
3.62	15	0	0	12	3.6260	14	0	0	12
2.92	100	1	1	0	2.9301	100	1	1	0
2.90	60	0	0	15	2.9008	18	0	0	15
2.86	50	1	1	3	2.8721	31	1	1	3
2.79	95	1	0	13	2.7941	87	1	0	13
2.71	40	1	1	6	2.7167	29	1	1	6
2.65	60	0	1	14	2.6505	53	0	1	14
2.52	30	2	0	2	2.5205	3	2	0	2
2.50	100	1	1	9	2.5058	78	1	1	9
2.47	50	0	2	4	2.4712	23	0	2	4
2.43	40	2	0	5	2.4361	30	2	0	5
2.42	25	0	0	18	2.4173	<1	0	0	18
2.39	20	1	0	16	2.3970	12	1	0	16
2.35	15	0	2	7	2.3493	12	0	2	7
2.19	95	0	2	10	2.1920	75	0	2	10
1.86	20	0	2	16	1.8553	14	0	2	16
1.85	15	1	0	22	1.8428	3	1	0	22
1.84	15	2	1	7	1.8329	2	2	1	7
1.80	20	2	0	17	1.8020	11	2	0	17
1.70	20	0	2	19	1.7001	12	0	2	19
1.69	30	1	1	21	1.6917	19	3	0	0
		3	0	0					
1.68	20	3	0	3	1.6803	6	0	3	3
							3	0	3
					1.6643	32	2	1	13
1.65	40	2	0	20	1.6517	15	2	0	20
1.63	35	1	2	14	1.6324	26	1	2	14
1.61	20	0	0	27	1.6116	8	0	0	27
1.60	30	3	0	9	1.5968	19	0	3	9
							3	0	9
1.57	15	2	1	16	1.5675	9	2	1	16
1.56	25	0	2	22	1.5600	16	0	2	22
1.52	20	2	0	23	1.5167	10	2	0	23
1.47	70	2	2	0	1.4652	59	2	2	0
		3	0	15					
1.44	20	1	2	20	1.4388	6	1	2	20

*a₀=5.88Å, c₀=43.56Å,

**a₀=5.8602(3)Å, c₀=43.511(9)Å

Table 3. X-ray Powder Pattern Data for Co₂Y

d(Å)	I _{obs} *	I _{cal}	h	k	l	d(Å)	I _{obs} *	I _{cal}	h	k	l
4.3841	5	4	0	1	5	1.6324	26	25	1	2	14
3.9312	3	3	1	0	7	1.6116	8	8	0	0	27
3.7106	7	7	0	1	8	1.5968	10	10	0	3	9
3.6260	14	14	0	0	12		9	9	3	0	9
3.3033	3	2	1	0	10	1.5894	3	2	0	1	26
3.1199	4	4	0	1	11	1.5675	9	9	2	1	16
2.9301	100	100	1	1	0	1.5600	16	15	0	2	22
2.9008	18	19	0	0	15	1.5417	4	4	1	1	24
2.8721	31	32	1	1	3	1.5167	10	10	2	0	23
2.7841	87	85	1	0	13	1.4859	2	2	1	0	28
2.7167	29	29	1	1	6	1.4652	59	60	2	2	0
2.6505	53	52	0	1	14	1.4614	1	1	3	0	15
2.5333	7	6	0	2	1	1.4388	6	6	1	2	20
2.5205	3	3	2	0	2	1.4353	8	7	0	2	25
2.5058	78	78	1	1	9	1.4121	4	4	1	1	27
2.4712	23	23	0	2	4	1.3971	16	15	2	0	26
2.4361	30	30	2	0	5	1.3770	2	2	2	1	22
2.3970	12	12	1	0	16	1.3627	1	1	3	1	8
2.3493	12	12	0	2	7	1.3584	3	4	2	2	12
2.2996	3	3	2	0	8	1.3134	2	2	0	1	32
2.2790	1	1	1	1	12	1.3077	9	9	2	2	15
2.1920	75	75	0	2	10	1.2999	6	6	1	1	30
2.0615	5	4	1	1	15	1.2975	14	14	1	3	13
1.9996	6	6	0	1	20	1.2890	5	5	2	1	25
1.8732	1	1	1	2	5	1.2822	8	9	3	1	14
1.8647	2	2	1	1	18	1.2611	2	2	1	2	26
1.8553	14	15	0	2	16	1.2602	2	2	4	0	4
1.8428	3	3	1	0	22	1.2555	3	3	0	4	5
1.8329	2	2	2	1	7	1.2501	3	3	1	3	16
1.8090	3	3	1	2	8	1.2432	1	1	4	0	7
1.8020	11	12	2	0	17	1.2409	2	2	1	0	34
1.7001	12	12	0	2	19	1.2369	1	1	0	3	24
1.6917	19	19	3	0	0	1.2181	8	8	4	0	10
1.6803	2	2	0	3	3	1.2087	1	1	0	0	36
	4	4	3	0	3	1.2075	2	2	0	1	35
1.6643	32	33	2	1	13	1.2075	2	2	2	1	28
1.6517	15	15	2	0	20	1.2024	4	4	1	1	33
1.6475	5	5	0	3	6						
	2	2	3	0	6						
1.6464	7	7	1	0	25						

*Calculated from integrated intensity

3.3. Co_2Y 의 X-선 회절무늬

Co_2Y 에 대한 JCPDS card⁽⁶⁾와 900°C에서 열처리하여 제조한 Co_2Y 의 주요 X-선 회절무늬 자료를 Table 2에 비교해 놓았다. JCPDS card에는 본 연구의 자료에 비하여 (00·15), (00·18), (00·27) 등의 basal plane의 강도가 매우 크게 나타났으며, 상대강도가 3 이하인 (20·2), (00·18), (10·22), (21·7) 등의 강도가 15 이상으로 되어 있다. 그리고, (21·13), (03·3), (03·9) 등이 누락되어 있으며, (11·21), (30·15) 등은 면지수가 잘못 기록되어 있음을 확인할 수 있다. 특히, (20·2)의 상대강도가 본 연구에서는 2였는데, JCPDS card에는 30으로 크게 나타나 있다. Co_2Y 의 (20·2)과 스피넬상의 주 peak인 (311)은 면간 거리가 유사하다. 따라서, (20·2)의 강도가 지나치게 크게 나타난 JCPDS card에는 스피넬상의 peak이 혼재되어 있다고 판단된다. Table 3에는 본 연구에서 측정된 X-선 회절무늬 자료와 정밀화하여 계산한 자료를 나타내었다. JCPDS card가 1960년대에 작성되었으며, 오류가 많기 때문에, 본 연구 결과는 Co_2Y 의 표준 X-선 회절무늬 자료가 될 수 있을 것이다. 자료에 나타낸 peak 강도는 적분된 peak 강도를 주 peak인 (11·0)의 강도로 나누어 나타낸 상대강도이다.

4. 결 론

공침법을 이용하여 900°C에서 단일상의 $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 를 합성하였으며, Co_2Y 의 표준 X-선 회절무늬 자료를 제시하였다. 합성된 Co_2Y 는 4 μm 정도 크기의 판상입자였으며, 격자상수가 $a_0=5.8602\text{\AA}$, $c_0=43.512\text{\AA}$ 이었다. 그리고, 포화자화가 30 emu/g, 보자력이 170 Oe, Curie 온도가 $320\pm 5^\circ\text{C}$ 인 연자성체였다.

감사의 글

국방과학연구소의 연구비 지원(계약번호: UD90028ED)과 동 연구소 소재개발실의 김재복 박사, 김성수 박사 및 여러 연구원들의 도움에 감사드립니다. 또한, 조사선 자현미경 관찰과 VSM 측정에 많은 도움을 주신 산업과학기술연구소 연구원들에게도 사의를 표합니다.

REFERENCES

1. M. Sugimoto, "Properties of Ferroplana-Type Hexagonal Ferrites," pp. 393-440 in *Ferromagnetic Mate-*

rials, Vol. 3, Ed. by E.P. Wohlforth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982.

2. G.H. Jonker, H.P.J. Wijn, and P.B. Braun, "Ferroplana, Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for Very High Frequencies," *Philips Tech. Rev.*, **8**(6), 145-180 (1956).

3. M.B. Amin and J.R. James, "Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers- Part I Broadband Planar Coatings," *Radio & Electronic Engineer*, **51**(5), 209-218 (1981).

4. 内藤 喜之, "電波吸収體," オム社, 東京, 1987

5. P.B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds," *Philips Res. Rep.*, **12**, 491-548 (1957).

6. G. Albanese, M. Carbuicchio, A. Deriu, G. Asti, and S. Rinaldi, "Influence of the Cation Distribution on the Magnetization of Y-type Hexagonal Ferrites," *Appl. Phys.*, **7**, 227-238 (1975).

7. A. Collomb, J. Muller, J.C. Gutel, and J.M. Desvignes, "Crystal Structure and Zinc Location in the $\text{BaZnFe}_9\text{O}_{11}$ Y-Type Hexagonal Ferrite," *J. Mag. Mag. Mater.*, **78**, 77-84 (1989).

8. A. Collomb, M.A. Hadj Farhat, and J.C. Joubert, "Cobalt Location in the Y-Type Hexagonal Ferrite: $\text{BaCoFe}_6\text{O}_{11}$," *Mater. Res. Bull.*, **24**, 453-458 (1989).

9. Y.H. Chang, C.C. Wang, T.S. Chin, and F.S. Yen, "The Phases and Magnetic Properties of (Ti, Co), and Cr Doped Zn_2Y -Type Hexagonal Ferrite," *J. Mag. Mag. Mater.*, **72**, 343-348 (1988).

10. 김태옥, "Hexagonal Ferrite에 관한 연구(I) Ferroplana $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 의 자성," *요업학회지*, **13**(3), 13-20 (1976).

11. N. Momozawa, Y. Yamaguchi, H. Takei, and M. Mita, "Magnetic Structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(x=0-1.0)$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**(2), 771-780 (1985).

12. H. Hibst, "Hexagonal Ferrites from Melts and Aqueous Solutions, Magnetic Recording Materials," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 270-282 (1982).

13. 김태옥, "Hexagonal Ferrite에 관한 연구(III) 공침법에 의한 Ferroplana $\text{ZnY}(\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 의 합성과 그 자성," *요업학회지*, **16**(2), 89-97 (1979).

14. F. Izumi, "Rietan, a Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-ray and Neutron Diffraction Patterns," *Rigaku Journal*, **6**(1), 10-19 (1989).

15. H.P. Klug and L.E. Alexander, "Crystallite Size and Lattice Strains from Line Broadening," pp. 618-708 in *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1974.

16. JCPDS card (19-100): M.A. Vinnik, *Russ J Inorg Chem.*, **10**(9), 1164-1167 (1965).