

비정질 Spinel Ferrite의 제조와 그 자기적 특성

김태욱 · 김창곤

부산대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 12월 2일 받음)

본 연구에서는 장래의 전자공업 및 정보산업의 기본소재로서 그 응용이 기대되고 있는 비정질산화물자성체를 개발하기 위한 기초연구를 수행하였다. 현재 연구보고 되어 있는 강자성 비정질 산화물은 같은 조성의 다결정 ferrite에 비하여 그 자성이 빈약하므로 자성이 좀더 강한 비정질 spinel ferrite의 개발이 요구된다. 자체 제작한 쌍 roller 초급냉 장치로써 CaO-B₂O₃ 계 amorphous ferrite 시료를 제조하고 얻어진 시편의 제특성을 조사하기 위해 XRD, DTA/TG, VSM, Mössbauer spectrum으로 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. CaO-Bi₂O₃ 계 amorphous ferrite는 10-50 mole% CaO, 10-50 mole% Bi₂O₃, 40-70 mole% Fe₂O₃의 조성 영역에서 제조가 가능하고 BiFeO₃와 CaFe₂O₄의 혼합 조성부근에서 강력한 자화를 나타낸다. 특히 (CaO)₂₀-(Bi₂O₃)₁₅(Fe₂O₃)₆₅의 조성에 있어서는 자화가 약 21.84 emu/g(10 kOe)이며 강자성적인 거동을 나타낸다. 이 비정질 ferrite는 반강자성상(α -상)과 강자성상(β -상)으로 되어 있다. 비정질 ferrite의 결정화는 550°C와 775°C에서 2단계로 일어나고, 그때 나타나는 결정상은 BiFeO₃의 perovskite 상과 α -Fe₂O₃ 상이다.

I. 서 론

최근의 급속한 전자 및 기계 공업의 발전은 새로운 소재의 필요성이 요구되고 있으며 이에 부응하여 기존 결정질 고체의 비정질화에 대한 연구가 계속되고 있다.

비정질 재료에는 통상의 유리를 비롯하여 무정형 탄소, 비정질 반도체, 비정질 자성체(합금 혹은 산화물), 비정질 강유전체등이 있다[1]. 이들 중 비정질 자성체는 종래의 결정질 자성체와는 달리 결정이 존재하지 않기 때문에 결정구조에 따른 결정자기이방성이 소실되어, 투자율의 증가와 hysteresis 손실이 적으며, 결정 입계 및 격자 결함의 원인이 되는 각종 자기특성의 불균일성, 자기 잡음의 감소를 가져올 수 있고, 또한 투광성의 비정질 자성체를 제조하여 광자기 효과도 기대할 수 있다. 이러한 점에서 1950년 Ni-P합금이 비정질이라는 것이 발견된 이래 비정질 금속합금 자성체에 관한 많은 연구가 되고 있고, 변압기, 자기 헤드등 각종 자성재료로서 일부 실용화 되어 있다. 그러나 ferrite와 같은 ceramics는 비열이 크고 열전도율이 작으며 금속보다 융점이 높기 때문에 비정

질 ferrite는 금속의 경우보다 연구도 부족하고 실용화도 부족한 상태이다.

종래 비정질 ferrite 연구는 강자성체 결정을 초급냉시키는 것으로 행해졌으나, 많은 경우 이러한 시료는 상자성 혹은 반자성을 띤다. 예를 들면 1960년대 유리상으로부터 주요 ceramics를 결정화 시키는 glass ceramics방법[2,3]으로 제조된 비정질 ferrite와 Gyorgy[4]등의 YIG와 Syono등[5]의 BaO-Fe₂O₃-B₂O₃계는 모두 상자성 혹은 반강자성체이다. 또 강자성체가 얻어진 예로서는 Sugimoto 등의 spinel 형 ferrite(CuFe₂O₄, Fe₃O₄, Mn_{0.6}Fe_{0.4}Fe₂O₄, Fe₂O₃, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄)에 glass 촉진제로서 P₂O₅를 첨가하여[6~8] 초급냉한 예가 있지만, 실온에서 포화자화가 수 emu/g로서 모체의 spinel 형 ferrite와는 상당한 자화의 저하가 발생 된다. 이것에 대하여 Ota등[9]은 반강자성체 결정이 유리화하여 비정질 산화물에서 강자성의 발현함을 기대하고, 결정상태로는 반강자성체는 Bi-ferrite(BiFeO₃)와 Zn-ferrite(ZnFe₂O₄)를 혼합, 용융하여 초급냉시키면 실온에서 포화자화가 약 17 emu/g, Curie 온도가 약 450K인 강자성 비정질 ferrite를 얻었다.

비정질 ferrite의 미세 자성 기구를 규명하기 위하여 Mössbauer 효과를 이에 적용한 예는 비정질 YIG에 대해서 Popma등[10], Gyorgy[4]등의 보고가 있으며, $Fe_2O_3-Na_2O-B_2O_3$ 계의 비정질에 대해서는 Bukery등[11, 12]이 보고하였다. 그외 다수의 연구자들[13~17]이 비정질 재료중의 Fe^{2+}, Fe^{3+} 이온의 배위에 대한 연구를 실온 및 저온에서의 Mössbauer spectra를 통하여 수행하였다.

본 연구에서는 새로운 비정질 ferrite를 얻기 위하여 Ota등과 같은 관점에서 반강자성체 Bi-ferrite와 Ca-ferrite의 혼합물을 용체화 한 후 자체고안한 쌍 roller 장치로 초급냉 시켜 얻은 비정질 ferrite의 상조성, 자기적 특성을 X-선회절, VSM, Mössbauer spectra 등으로 조사하고, DTA/TG로써 이들의 결정화 온도와 이 온도 전후에서 열처리한 시편의 특성도 조사하였다.

II. 연구 방법

1. 급냉장치

본 실험에서 비정질 ferrite시료의 제작에는 비교적 냉각 속도가 빠른 쌍 roller 급냉장치를 이용하였다. 이 장치는 최대 3400 rpm, AC3P-220V, 3 KW의 motor에 $\phi 290$ mm, 폭 70 mm의 철제 roller를 부착하고 반대편의 roller는 탄력장치에 부착시켜 맞물려 돌아가도록 하였다.

편 roller로도 비정질 ferrite의 제작이 가능하지만 ceramics는 연성이 작기 때문에 일반적으로 쌍 roller를 많이 사용하고 있다.

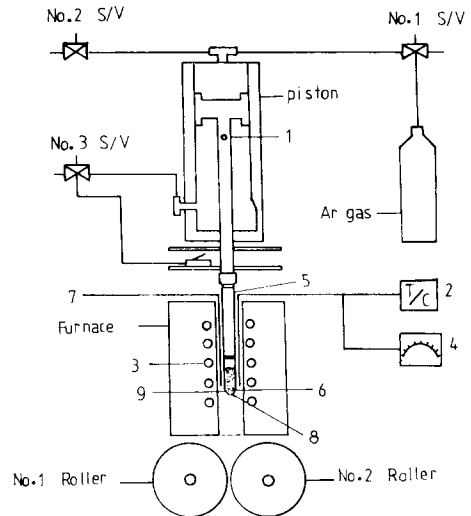
이 방법에서는 초기 냉각율은 다소 높으나 편롤러에 비해 용융물이 roller에 접촉하는 시간이 짧아 전체적인 냉각율이 떨어지는 것이 단점인 반면에 점성이 큰 용체를 강제로 박편화시킬수 있으며 roller사이의 간격을 조절함으로써 시편의 두께를 임의로 조절할수 있고 한 쪽 roller를 장치에서 분리하면 편 roller로도 사용이 가능한 장점이 있다.

본 연구에서 자체 고안하여 제작된 쌍 roller 급냉장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

노내에 장치된 열전대와 온도 조절기로서 노의 온도를 제어하고, 도가니(카이본질)의 산화를 방지하기 위해 Ar gas를 불어 넣었으며, 용융물을 회전하는 roller에 떨어뜨릴 때에는 solenoid valve(s/v)에 연결된 Ar가스를 이용하고, 피스톤은 용융물이 담긴 도가니가 회전하는 롤러에 가깝게 접근함과 동시에 용융물이 떨어지도록 하였다.

2. 시료조합

Nakamura 등[18]은 $CaO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ 계의 상태도에서 결정과 비정질 영역을 제시하였다. 따라서 본 실험에서는 그림 2같이 10-50 mole% CaO, 10-50 mole% Bi_2O_3 , 40-70mole% Fe_2O_3 의 상당히 넓은 조성범위로 15개의 시료를 제조하였으며 이들 각각의 조합비를 Table I에 나타내었다.



1. hole for pouring melt by gas
2. thermocouple
3. heating element
4. temperature controller
5. Al_2O_3 tube
6. sample
7. Ar-gas tube
8. nozzle
9. carbon crucible

Fig. 1. Scheme of the twin-roller rapid quenching apparatus.

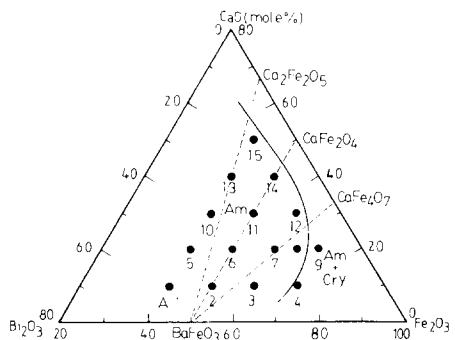


Fig. 2. Composition diagram for preparation of amorphous ferrite $CaO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ system.

Table I. Composition of raw materials for preparation of amorphous ferrite in(CaO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ system).

Symbols	Raw. Mats. (mole %)		
	CaCO ₃	Bi ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
A-1	10	50	40
A-2	10	40	50
A-3	10	30	60
A-4	10	20	70
A-5	20	40	40
A-6	20	30	50
A-7	20	20	60
A-8	20	15	65
A-9	20	10	70
A-10	30	30	40
A-11	30	20	50
A-12	30	10	60
A-13	40	20	40
A-14	40	10	50
A-15	50	10	40

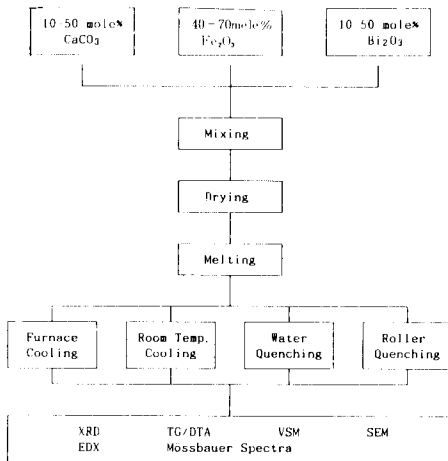


Fig. 3. Experimental process of amorphous ferrite in CaO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ system.

일정한 몰비의 CaCO₃, Bi₂O₃, Fe₂O₃와 증류수를 함께 alumina 자기 ball mill에 넣어 습식법으로 혼합하고 건조시켰다.

3. 비정질 시편

각 조성비로 조합된 시료를 용융한 후 쌍 roller로써 급냉시켜 비정질 시편을 제조하였다. 시편의 제조과정을 그림 3에 나타내었다.

4. 자성

얻어진 비정질 시편의 자성을 VSM을 이용하여 조사하였다. 사용기기는 LDJ Model 9500이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 비정질화 과정

시편 제조를 위한 선택은 Nakamura등이 보고한 그림 2와 같은 CaO, Bi₂O₃, Fe₂O₃의 3성분 조성 삼각형에 나타내었다. 쌍 roller 급냉법에 의한 비정질 제조에 관한 연구가 Sugimoto[6, 7]등, Ota[9]등 Nakamura[18]등에 의해 이루어 졌다. 그러나 이 분야에 있어서 연구와 보고는 매우 부족한 상태이므로 본 실험에서는 Nakamura등이 보고한 조성을 참고로 하여 본 연구의 조성점을 선택하였다.

Nakamura등의 보고와는 달리 amorphous ferrite의 자성특성과 밀접한 관계가 있는 Fe₂O₃의 함량변화에 중점둔 각 조성의 습식혼합 green 시료의 용점과 고온에서의 유동성을 알기 위하여 1100, 1200, 1300, 1400°C SiC노내 알루미늄 도가니에 담긴 시료를 Co-glass를 이용하여 직접 육안으로 관찰하였다. 그 결과 모든 시료는 1350°C에서 완전 용융되었으며, 이 온도에서 용융된 시료의 유동성은 매우 양호하였다. 이 온도에서 용융시킨 시료를 30분간 유지시킨 후 급냉시켜 비정질화 하였다.

쌍 roller 급냉장치로 제조한 비정질 시편들은 주로 폭이 불균일한 리본 또는 박대 모양의 조그맣게 부서진 파편으로, 두께는 약 150-200 μm이었다. 제조된 시편은 비정질 합금과는 달리 쉽게 부서졌으며 얇은 시편일수록 콘칠 모양으로 꼬여져 있는 형상이었다. 이러한 시편을 분말로 분쇄하여 기기분석을 행하였다.

2. 비정질 ferrite의 특성

초급냉한 이들 시편을 XRD분석결과 그림 4와 같다. 그림 4에서 보는 바와 같이 그림 2의 3성분평형도에서 비정질 영역의 시료에 대한 X-선 회절 pattern은 (c)와 같이 모두 비정질임을 나타내고 결정질 혼합 영역의 X선 회절 (b)에서는 모두 Fe₂O₃의 peak가 나타난다. 즉, Fe₂O₃의 함량이 70 mele% 이상 초과하면 결정이 석출하는 것을 알 수 있는데 이는 초급냉시 Fe₂O₃상이 가장 안정

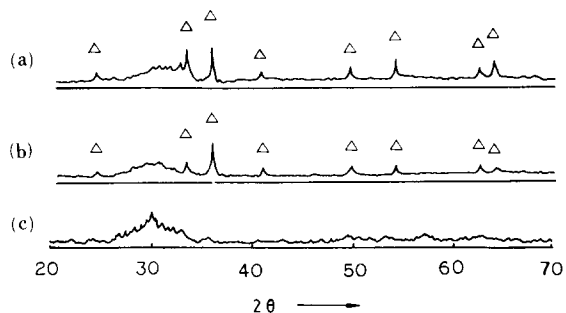


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of crystallized and noncrystallized sample quenched by twin roller.
(a) A-4, (b) A-9,
(c) all samples except (a), (b)

한 상이므로 먼저 반응한 반응량 이외의 Fe_2O_3 상이 결정으로 석출하는 것으로 생각된다.

그림 2의 조성 상태도에서 보면 결정질 영역은 Bi_2O_3 함량이 10 mole% 이하일 경우와 Fe_2O_3 함량이 70 mole% 이상 초과할 때이므로, Bi_2O_3 상은 반강성체로서 비정질의 자성특성에도 영향을 미침과 동시에, R_2O_3 , RO_2 형태의 산화물인 Bi_2O_3 , As_2O , SiO_2 , GeO_2 와 R_2O_5 형태의 산화물인 P_2O_5 등의 유리 형성체와 같은 역할도 하는 것으로 생각되며 Fe_2O_3 의 거동은 앞의 설명과 같다고 보인다.

또한 그림 5는 A-8의 시료를 용융한 후, 노내에서의 자연 냉각(a), 대기중에서의 냉각(b), 물 속에서의 급냉(c) 및 쌍 roller 장치에서 급냉시킨 시편(d)의 X-선 회절 patterns을 나타낸 것으로서 쌍 roller 급냉 장치에서의 급냉 시편은 비정질체임을 확인할 수 있는 반면에 노내에서의 자연냉각한 시편에서는 $BiFeO_3$ 의 perovskite와 Bi_2O_3 상 및 알 수 없는 상들이 석출되고, 대기중의 냉각에서는 Bi_2O_3 상과 알 수 없는 상들이 석출되었으며, 물 속에서의 급냉에서는 모두 $\alpha-Fe_2O_3$ 상들이 석출된다. 여기에서 그림 4와 비교하여 보면, 물속에서의 냉각과 함께 결정 영역의 시편에 대한 X-선 회절 pattern은 모두 $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 peak가 나타나고 공기 중 냉각에서는 Bi_2O_3 상이 나타나며 노냉에서는 $BiFeO_3$ 와 Bi_2O_3 상이 나타나는 것으로 볼 때, 일반적으로 여러가지의 복합물보다는 단일상이 더 안정하고, 출발 원료 중에서 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 제일 안정하므로 온도가 내려감에 따라 점차적으로 안정한 물질인 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 석출되는 것으로 생각된다. 이는 냉각 속도에 따라 결정의 석출이 상이함을 보여 주는데 이 결과로 보아 비정질화에 관한 쌍 roller의 급냉 효과가 매우 우수함을 알 수 있다.

또한 급냉 시편 결정의 d값과 JCPDS card상의 d값

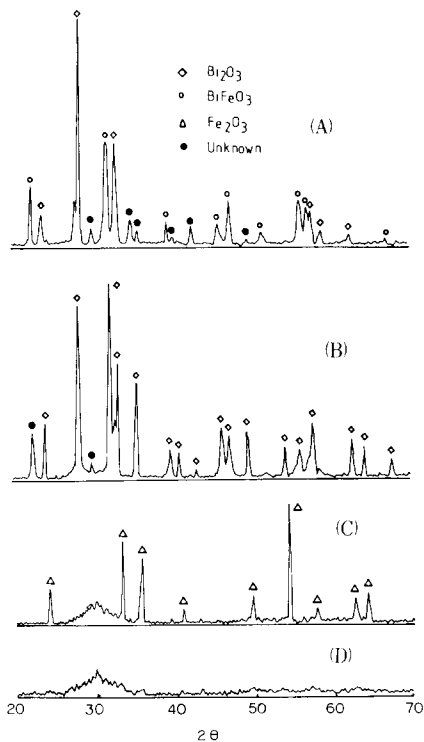


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples $(CaO)_{20}(Bi_2O_3)_{15}(Fe_2O_3)_{65}$ obtained by various cooling method.

(a) furnace-colling (b) air-cooling
(c) water-quenching (d) roller-quenching

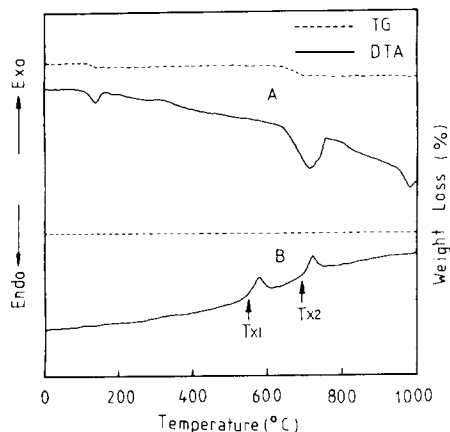


Fig. 6. DTA/TG curve of green sample(a) and roller quenched sample(b) with $(CaO)_{20}(Bi_2O_3)_{15}(Fe_2O_3)_{65}$

에서 약간의 차이가 있는데 이것은 시편 급냉시 격자의 비틀림에 기인한 것으로 추측된다.

3. 열화학 반응

그림 6에는 CaO, Bi₂O₃, Fe₂O₃의 혼합시료에서 대하여 CO₂, H₂O 발생 및 상전이의 열화학 반응을 알기 위하여 DTA/TG 분석한 결과를 나타내었다. 그림 6(a)는 원료를 혼합한 green시료의 DTA/TG 곡선을 나타내고, 그림 6(b)는 쌍 roller 장치에서 급냉시킨 시편(A-8)의 DTA/TG곡선을 나타낸다. green시료의 곡선에서는 흡착수로 인한 흡열 peak가 나타나있으며, 630°C 부근에서 또 하나의 흡열 peak가 나타나는데 이 peak는 CaCO₃가 분해하여 CO₂가 발생하고 증발함에 기인하는 것으로서 중량 감소가 일어나 TG 곡선으로도 알 수 있다. CaCO₃ 단독으로는 열적으로 안정하여 900°C 부근에서 CaO와 CO₂로 분해온도는 600-700°C 부근에서 용이하게 분해된다고 생각된다. 또한 980°C 부근에서 흡열 peak가 나타나면 일부 물질이 녹는 것을 알 수 있는데 이는 Bi₂O₃가 아닌가 추정된다. 급냉시킨 시편의 곡선에서는 550°C 와 775°C의 두 개의 온도(외삽개시점)에서 결정화가 일어나고, 시료를 550°C 이상으로 가열하면 먼저 Bi₂O₃의 perovskite상이 생기고 775°C 이상 가열하면 BiFeO₃의 perovskite상에 더하여 α-Fe₂O₃상이 나타나는 것을 X선 회절 분석으로 확인하였다.

4. 미세 자성 기구

(CaO)₂₀(Bi₂O₃)₁₅(Fe₂O)₈₅ amorphous ferrite의 40K에서 실온까지 Fe Mössbauer absorption spectrum을 그림 7에 나타내었다. 그림 7의 spectrum에서 이 시료는 실온에서 상자성을 나타내는 두 개의 peak를 가지는 α-상과 자기분열을 나타내는 6개의 peak를 가지는 β-상의 2개의 상으로 되어 있는 것을 알 수 있다.

원자핵이 s-electron과 상호작용하여 핵의 energy level이 이동하게 되는 isomer shift의 실온에서의 평균치는 각각 0.36 mm/s 및 0.41 mm/s(순철기준)이어서 Fe 이온이 Fe³⁺의 상태로 있는 것을 나타내고 있다.

그리고 원자핵이 I ≥ 1인 경우, 전하 분포가 구대칭이 아니므로 nuclear quadrupole moment Q를 가지게 되어 핵 외부의 전하들로 인한 electric field gradient와의 상호작용으로 인해 핵의 energy level이 분열되는 4중 자기분열(quadrupole splitting)은 실온에서 α-상은 1.05 mm/s이고 β-상은 0.74 mm/s와 0.079 mm/s이며 내부자장 H_{hf}는 503.3 kOe와 450.4 kOe이다.

Table II에서 (CaO)₂₀(Bi₂O₃)₁₅(Fe₂O)₈₅ amorphous

시료의 α-상과 β-상에 대한 내부자장 H_{hf}, isomer shift quadrupole splitting의 각 온도에 대한 값들을 나타내었다. Nakamura등의 보고와는 달리 amorphous 시료의 반치폭(half width)은 약 0.3 mm/s 정도로서 선 폭이 많이 협소하지만 결정의 선 폭과는 많은 차이가 있으므로 amorphous 상태임을 알 수 있다. amorphous 시료의 α-상과 β-상과에 대한 반치폭을 Table III에 나타내었다.

그림 7에서 보면, 실온에서 α-상과 β-상이 존재하고, 온도를 감소시킨 150K, 77K, 40K에서도 유사하게 α상과 β상이 존재하고 있다. 여기서 상자성을 나타내는 α-상은 온도가 내려갈수록 peak가 줄어드는 Nakamura

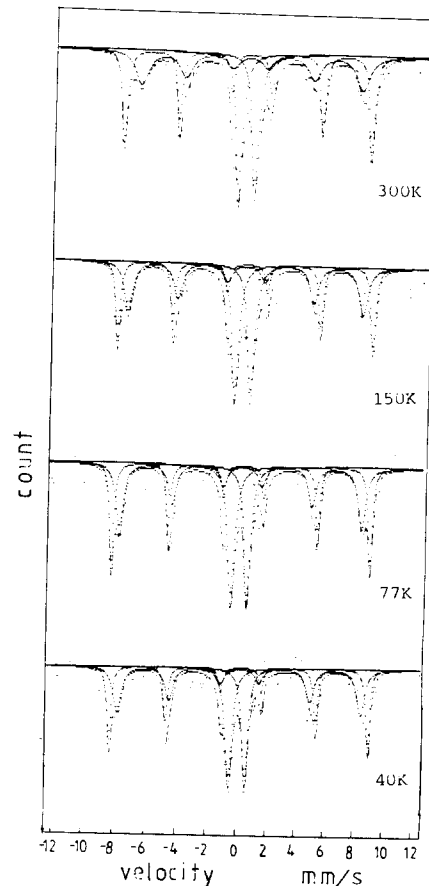


Fig. 7. Mössbauer spectrum at various temperature for amorphous ferrite (CaO)₂₀(Bi₂O₃)₁₅(Fe₂O₃).

등의 보고와는 달리 변화가 그다지 일어나지 않는데 이는 amorphous 시료의 박막속에 X-선 회절로는 감지되지 않는 미세한 metacrystallite가 존재하기 때문이라고 추

Table II. Mössbauer data for $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$ amorphous ferrite.

Temp (K)	β -phase						α -phase QS(mm/s)
	HF(kOe)		QS(mm/s)		IS(mm/s)		
	1	2	1	2	1	2	
300	503.3466	450.4486	-0.0749	-0.0797	0.3631	0.4103	1.0535
150	523.3501	482.1844	-0.0429	-0.0049	0.4313	0.3966	1.0422
77	528.2167	495.5426	-0.0467	-0.0298	0.4750	0.4302	1.0582
40	526.9867	496.3053	-0.0483	-0.0006	0.4769	0.4512	1.0644

Table III. The half width of Mössbauer spectrum for amorphous ferrite $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$.

Temp (K)	β -phase		α -phase	
	1	2	1	2
300	0.235	0.506	0.274	0.290
150	0.174	0.331	0.288	0.283
77	0.166	0.296	0.295	0.261
40	0.167	0.316	0.286	0.249

Table IV. Magnetic susceptibility of roller quenched samples.

Sample No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
χ (emu/g)	0.255	2.555	4.475	2.769	0.979
Sample No.	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
χ (emu/g)	3.845	8.973	21.840	4.419	0.621
Sample No.	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
χ (emu/g)	1.984	4.947	0.686	1.313	0.330

측되어지며, 이 α -상은 반강자성상이라고 생각되어진다. 그리고 β -상은 온도가 감소할 수록 약간 증가하는 현상이 보이는데 이는 강자성상이라고 생각되어지며, β -상의 spectrum은 혼입의 우려가 있는 결정상 Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaFe_4O_7 , BiFeO_3 등의 spectrum과는 차이가 있으므로 amorphous 상태에서 발생하는 강자성상이라고 생각되어진다.

5. 자성

Table IV는 쌍 roller 급냉장치로 얻어진 각 시료의 실온에서 VSM으로 자화율을 측정된 결과이다. X-선 회절 분석결과 비정질임이 확인된 시편은 강자성체 또는 상자성체이었고, 결정질 혼합 영역의 시편은 강자성체이었다.

Nakamura 등이 보고한 그림 2의 상태에서 BiFeO_3 와 CaFe_4O_7 의 혼합 조성 부근에서 강한 자화가 얻어짐을 확인하였고, 특히 $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$ 의 조성에 있어서는 Nakamura 등의 실험치와는 달리 10 kOe의 인가자장하에서 21.84 emu/g의 자화와 95 Oe의 보자력이 얻어졌다. 이하의 물성은 이 조성의 시편에 대하여 중점적으로 측정하였다.

각 시편의 M-H Curve 측정결과 여기에서 자화를 나타내는 주요변수는 Bi_2O_3 와 Fe_2O_3 의 함량이라 생각되면

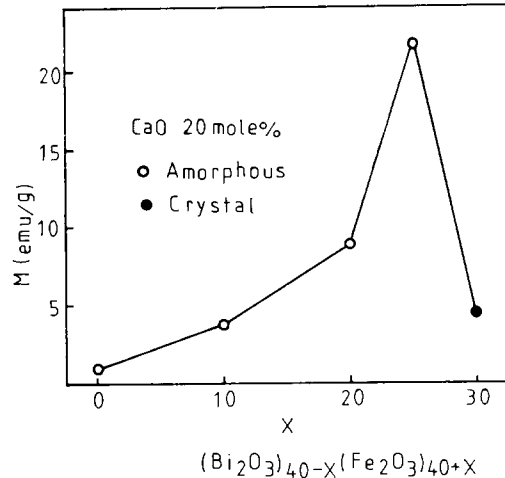


Fig. 8. Saturation magnetization versus Fe_2O_3 content in $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{40-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{40+x}$

Fe_2O_3 의 함량이 40 mole% 이하의 시료에서는 모두 상자성을 나타내고 있다. 그림 8은 CaO의 양은 20 mole%

로 고정하고 $(40-x) \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (40+x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에서 Bi_2O_3 와 Fe_2O_3 의 함량을 점차로 변화시켜 얻은 시료의 포화자화를 나타낸 그래프로서 Fe_2O_3 의 함량이 40 mole%로 부터 증가할수록 자화값이 증가하여 65 mole%에서는 현저히 증가하다가 70 mole%에서는 급격히 감소하는 현상을 나타낸다.

이것은 결정상이 석출됨으로써 short-range order 구조인 비정질 구조가 결정질화 함으로써 반강자성체 구조를 되찾기 때문에 자화값이 현저히 감소하는 것으로 생각되면, 이것은 X-선 회절 결과와 일치함을 알 수 있다.

또한 CaO의 함량을 10 mole%로 고정하였을 경우에도 Fe_2O_3 의 양이 증가함에 따라 자화값이 증가하다가 X-선 회절 결과 결정이 석출하는 70 mole%에서는 자화값이 현저히 감소하는 현상을 보이며 CaO의 양을 30, 40 mole%로 고정한 경우에도 거의 비슷한 현상을 보인다.

IV. 결 론

조성을 변화시켜가며 용융한 후 자체 제작한 쌍 roller 초급냉 장치로써 급냉시켜 $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계 amorphous ferrite 시료를 제조하고, 얻어진 시편의 제특성을 XRE, DTA/TG, VSM, Mössbauer spectrum으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 자체 제작된 쌍 roller 급냉장치는 노내 냉각, 대기 중의 냉각 및 물 속에서의 급냉보다도 냉각효과가 대단히 우수하며 그 냉각속도는 10^3-10^4K/sec 로 추측된다.
- 2) $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계 amorphous ferrite는 10 - 50 mole % CaO, 10 - 50 mole % Bi_2O_3 , 40-70 mole% Fe_2O_3 의 조성영역에서 초급냉하여 얻어지고 비정질화되고, BiFe_2O_3 와 CaFe_4O_7 의 합성 부근에서 강력한 자화를 나타낸다. 특히 $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$ 의 조성에 있어서는 자화가 약 21.84emu/g(10 kOe)로 되는 강자성적인 거동을 한다. 이 시료는 2개의 amorphous상, 즉 반강자성상(α -상)과 강자성상(β -상)으로 형성되어 있다.
- 3) 비정질 ferrite $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$ 의 결정화는 550°C 와 775°C 에서 2단계로 일어나고, BiFe_2O_3 의 perovskite상과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정이 생성된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '89일반기초연구과제 연구지

원비에 의하여 수행된 것으로서, 이에 대하여 관계자께 위계 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 作化濟夫, エレクトロニク セラミクス12, 46. (1981).
- [2] P. W. Mcmillan, "Glass Ceramics" Academic Press Inc., N. Y, 125-194(1964).
- [3] A. Herczog, J. Amer. Cer. Soc., 47(3) 107 (1964).
- [4] E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz, J. V. Waszczak, C. A. Wang and J. C. Shelton, J. Appl. Phys, 50(4), 2883(1978).
- [5] Y. Syono, A. Ito and O. Horie. J. Phys. Soc. Jpn., 46, 793(1979).
- [6] M. Sugimoto and N. Hiratsuka, Jpn. J. Phys., 21, 197(1982).
- [7] M. Sugimoto and N. Hiratsuka, J. Mag. and Magn. Mat., 31-34. 1533(1983).
- [8] T. Egami, O. A. Sacli, A. W. Simpson, A. L. Terry and F. A. Wedgwood, J. Phys., C, vol. 5, 1261(1972).
- [9] N. Ota, M. Okubo, S. Masuda and K. Suzuki, J. Mag. and Magn. Mat. 54-57, 293(1986).
- [10] Th. J. A. Popma and A. M. van Diepen, Mat. Res. Bull., Vol. 9. 1119(1974).
- [11] R. R. Bukery et al., J. Appl. Phys., 40(11), 4289(1969).
- [12] R. R. Bukery et al., Physical Rev., B, 9(3), 1052(1974).
- [13] 島田 昌産, セラミクス, 11(1), 22(1976).
- [14] A. M. van Diepen and Th. J. A. Popma, Sol. State Comm., 27, 121(1978).
- [15] I. Ardelean and E. Burzo, J. Mag. and Magn. Mat., 15-18, 1369(1980).
- [16] Y. Kuromitsu, K. Morinaga and T. Yanagase, Yogyo-Kyokai-Shi., 92(4), 173-(1984).
- [17] Y. Kuromitsu, K. Morinaga and T. Yanagase, ibid, 92(10), 562(1984).
- [18] S. Nakamura and N. Ichinose. 日本 セラミクス 協會學術論文誌, 96(5), 590(1988).

Preparation and Magnetic Properties of Amorphous Spinel Ferrite

T. O. Kim and C. G. Kim

*Department of Inorganic Materials,
College of Engineering, Pusan National University*

(Received 2 December 1991)

The fundamental research about the amorphous ferrite, which is expected as the important material for electronic and information industry in future, was carried out in this work. Because the ferromagnetic amorphous ferrites reported recently are very inferior in magnetic properties than the crystalline ferrites, the development of the more ferromagnetic amorphous ferrites is required.

In order to obtain the fundamental data for the preparation of amorphous ferrites, the hand-made twin-roller quenching apparatus was used for rapid quenching.

Investigation on amorphous ferrite in the system $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has been carried out in the composition of 10-50 mole% CaO , 10-50 mole% Bi_2O_3 , 40-70 mole% Fe_2O_3 . Large magnetization values were obtained near the composition of the mixture of BiFeO_3 and CaFe_2O_7 . Especially, an amorphous $(\text{CaO})_{20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{15}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{65}$ specimen has a magnetization value of about 21.84 emu/g at 0K(10 kOe). Fe Mössbauer absorption spectrum indicates that this specimen is composed of two amorphous phases, antiferromagnetic phase(α -phase) and ferromagnetic phase(β -phase). Crystallization of this amorphous ferrite was happened in steps-550°C and 775°C, then observed crystal phases were perovskite phase of BiFeO_3 and Fe_2O_3 phase.