

육방정 페라이트의 S-block 구조에 대한 연구

신형섭 · 이종협* · 권순주*

가야공업대학 세라믹공학과

*포항공과대학 재료·금속공학과

(1993년 5월 8일 접수)

A Study on the S-block Structure in Hexagonal Ferrites

H. S. Shin, J. H. Lee* and S.-J. Kwon*

Dept. of Ceramics Eng., Kaya Ceramics College

*Dept. Materials Sci. & Eng., Pohang Institute of Sci. & Tech.

(Received May 8, 1993)

요 약

Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 S-block 구조와 Co-Zn계 스피넬 페라이트의 구조를 비교 연구하였다. 페라이트의 결정구조는 분말 X-선 회절무늬를 Rietveld법으로 정산, 해석하였다. 정산의 정확도를 나타내는 R인자는 $R_{wp} < 0.13$, $R_I < 0.03$ 이었다. S-block 구조는, 육방축계(공간군 $R\bar{3}m$)로 나타낸 스피넬 단위격자의 1/3 구조에 비하여, c축이 1.6~2.0% 크고, a축이 1.3~1.6% 작으며, 부피는 약 1% 정도 작은 형태를 갖고 있었다. 한편 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트에서 Zn은 S-block의 산소 사매위자리부터 치환하고, 그 양이 Co:Zn=1:1 이상이 되면 인접한 T-block의 양이온자리를 치환하는 것으로 판단된다

ABSTRACT

It is compared the structures of the S-block in the Ba-Co-Zn Y-type hexagonal ferrites ($Ba_2Co_{2-x}Zn_xFe_{12}O_{22}$, $x=0\sim 2$) and the Co-Zn spinel ferrites ($Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $x=0\sim 1$) expressed by a hexagonal axis system (space group $R\bar{3}m$). The structures have been refined with a Rietveld analysis of the powder X-ray diffraction pattern with high precision ($R_{wp} < 0.13$, $R_I < 0.03$). The overall dimension of the S-block is slightly different from the 1/3 of a hexagonal spinel unit cell as follow: 1.6~2.0% longer c-axis, 1.3~1.6% shorter a-axis and about 1% smaller volume. Upto Zn:Co=1:1 in the Ba-Co-Zn Y-type hexagonal ferrites, the zinc substitute primarily the tetrahedral sites in the S-block. Beyond that the zinc seems to go into the T-block as well.

1. 서 론

육방정 페라이트는 M, W, Y, Z 등의 다양한 자성 결정구조를 갖고 있으며, 그 구조는 R, T, S의 block 구조가 적절히 조합하여 생긴 것이다^{1,2}. R, T-block에서는 산소이온과 크기가 유사한 Ba, Sr, Pb 등이 산소와 함께 육방 최밀충진 배열($\cdots ABAB \cdots$)을 하고 있다. 원자배열이 스피넬구조와 유사한 S-block은 육방정 페라이트의 block 조합에 반드시 포함되며, 언제나 R-과 T-block 사이에 놓여 있다.

S-block이 스피넬과 유사한 구조임은 1952년 Went 등에 의하여 처음 밝혀졌으며, 그들은 입방정계 스피넬

구조의 [111]을 축으로 나타내어, 두개의 산소층을 취하면 S-block과 같다고 보고하였다³. 그리고 지금까지도 S-block의 구조에 관한 내용은 Went 등의 보고가 거의 인용되고 있다. 그런데 그들은 S-block의 구조가 스피넬 구조와 비슷하다는 것을 원자배열로 대략 설명하였을 뿐, 원자위치 및 배열, 결정학 관계를 구체적으로 설명하지 않았다.

본 연구에서는 Co-Zn계 스피넬 페라이트와 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 구조를 분말 X-선 회절법을 이용하여 연구하였다. 그리고 구조분석 결과를 이용하여 스피넬 구조와 S-block의 구조를 비교하였으며, 결정학적 관계를 설명하였다. 페라이트는 입자크기의 제어가 용

Table 1. Lattice Parameters and R-Factors of Ferrites

Compounds	Lattice parameters (Å)		Oxygen parameters	R-factors	
	a	c		R _{wp}	R _i
CoFe ₂ O ₄	8.3959	—	0.3819	0.121	0.017
Co ₇₅ Zn ₂₅ Fe ₂ O ₄	8.4110	—	0.3824	0.117	0.012
Co ₅ Zn ₅ Fe ₂ O ₄	8.4260	—	0.3837	0.116	0.013
Co ₂₅ Zn ₇₅ Fe ₂ O ₄	8.4331	—	0.3846	0.121	0.019
ZnFe ₂ O ₄	8.4408	—	0.3848	0.128	0.019
Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	5.8597	43.504	—	0.087	0.020
Ba ₂ Co ₁₅ Zn ₅ Fe ₁₂ O ₂₂	5.8634	43.520	—	0.089	0.017
Ba ₂ CoZnFe ₁₂ O ₂₂	5.8675	43.537	—	0.087	0.019
Ba ₂ Co ₅ Zn ₁₅ Fe ₁₂ O ₂₂	5.8711	43.548	—	0.094	0.024
Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	5.8763	43.567	—	0.098	0.024

*R-factors⁷⁾

$$R_{wp} = [\sum w(Y_{obs} - Y_{cal})^2 / \sum w(Y_{obs})^2]^{1/2}$$

$$R_i = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$$

이한 침전-열처리법을 이용하여 제조하였다. 제조된 분말의 X-선 회절무늬를 정밀하게 관찰하였으며, 결정구조는 회절무늬의 Rietveld 분석법⁸⁾으로 연구하였다. 또한 스피넬 구조를 입방정계의 [111]을 축으로 하는 육방축계로 나타내어, 육방정 페라이트의 S-block과의 결정학 및 기하학적 관계를 구명하였다.

2. 실험방법

Co-Zn계 스피넬 페라이트와 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 시료분말은 입자크기의 제어가 용이한 공침법⁹⁾을 이용하여 제조하였으며, 열처리는 분말입자의 크기가 1~3 μm가 되는 온도에서 수행하였다. Ba-Co-Zn계 Y형 페라이트(Ba₂Co_{2-x}Zn_xFe₁₂O₂₂, x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)는 공침합성법⁹⁾으로 제조하였으며, 열처리는 1000°C -10 시간 하였다. 그리고 Co-Zn계 스피넬 페라이트(Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄, x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0)는 Y형 육방정 페라이트와 비교하기 위하여 동일한 조건으로 제조하였다.

분말의 X-선 회절무늬는 상온에서 Rigaku 회절분석기(D/MXA 3-C)를 이용하여 측정하였다. 측정에는 line-focus Cu tube를 40 kV, 40 mA로 작동하여 얻은 X-선, 흑연 monochromater와 DS=2°, SS=1°, RS=0.3 mm 슬릿이 사용되었다. 그리고 회절무늬는 10~90° 2θ 범위에서 0.04° step의 조건으로 관찰하였다.

결정구조는 관찰된 X-선 회절무늬를 Rietveld 분석법⁸⁾으로 정산하여 얻었다. Rietveld 분석에는 VAX 및 UNIX system에서 운영되는 RIETAN(RIETveld ANalysis)⁷⁾이

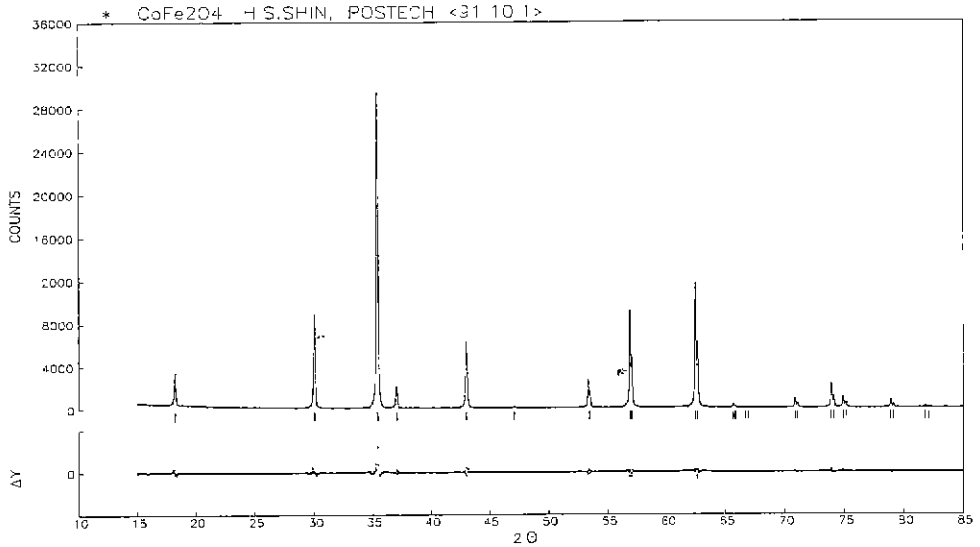
사용되었다. 그리고 입력자료로 사용된 International Table 1⁸⁾의 공간군 정보는 Co-Zn계 스피넬 페라이트가 Fd $\bar{3}$ m(227-1), Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트가 R $\bar{3}$ m(166-2, 육방축)이었으며, CoFe₂O₄ 정산에는 Fd $\bar{3}$ m(227-1)과 R $\bar{3}$ m(166-2)을 함께 이용하였다. 또한 X-선 산란계수가 유사한 Fe와 Co⁹⁾는 구분하지 않았으며, 산소 4배위 경향이 높은 Zn¹⁰⁾은 모두 4배위 자리에 위치한다고 가정하여 구조분석을 수행하였다. 한편 원자간 거리는 Rietveld 분석에 의해 얻어진 격자정수와 원자위치를 DISTANPAS¹¹⁾에 입력하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Rietveld 분석

Rietveld 정산에 의해 얻은 격자정수, 산소파라미터 및 정산 R인자를 Table 1, CoFe₂O₄와 Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂의 X-선 회절무늬 Rietveld 정산도를 Fig. 1과 2에 나타냈다. Rietveld 정산 최종 R인자는 Co-Zn계 스피넬 페라이트가 R_{wp}<0.13, R_i<0.02, Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트가 R_{wp}<0.10, R_i<0.03으로 정산이 양호하게 수행되었다. Co가 같은 철족 전이원소 Zn으로 치환된 Co-Zn계 스피넬 페라이트와 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 정산도들은 Fig. 1 및 2와 매우 유사하다. 따라서 본 논문에는 정산도를 제시하지 않았으나, Table 1의 수치적 결과로부터 격자정수 및 산소파라미터가 차이가 있음을 알 수 있다.

Co-Zn계 스피넬 페라이트와 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정



1. X-ray Rietveld refinement profile of CoFe_2O_4 analyzed with space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

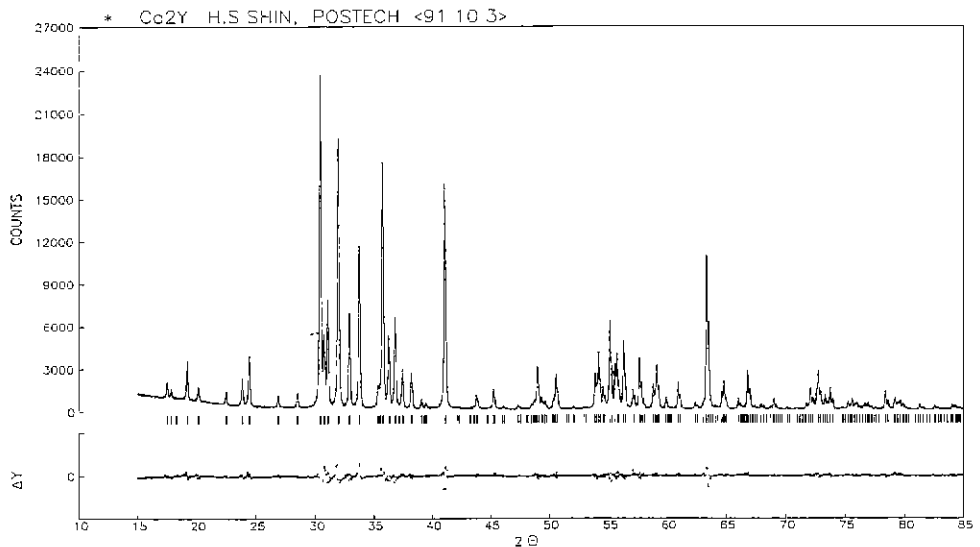


Fig. 2. X-ray Rietveld refinement profile of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ analyzed with space group $\text{R}\bar{3}\text{m}$.

페라이트에서는 Co가 Zn으로 치환됨에 따라 격자정수가 증가하였다. 또한 입방정계 스피넬 페라이트의 산소 파라미터가 0.382부터 0.385로 증가하였으며, 스피넬 페라이트는 1.6%, Y형 육방정 페라이트는 0.7%의 부피 증가를 하였다. Zn^{2+} 는 sp^3 혼성결합을 하여 산소 사배위, Co^{2+} 는 산소 육배위 경향이 높으며, Fe^{3+} 는 그 경향이 비슷하다¹⁰⁾. 그리고 이온의 크기가 Zn과 Co는 거의 유사하지만, Fe는 상대적으로 작다(산소 사배위 이온 반

지름 : $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.58 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.49 \text{ \AA}$, 산소 육배위 이온 반지름 : $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.745 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.735 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$)¹²⁾. 따라서 스피넬 및 Y형 육방정 페라이트에서 Zn이 증가하면, Zn은 크기가 작은 산소 4배위 자리의 Fe를 치환하게 되어, 격자정수 및 부피가 증가하게 된다. 스피넬 페라이트에서 Co 또는 Zn과 Fe의 몰비가 1 : 2 인데도 불구하고 Zn의 양의 증가에 따라 부피가 상대적으로 크게 증가하는 까닭은 그와 같은 이유이며, 산

소파라미터가 증가하는 것은 당연한 결과이다. 한편 Y형 육방정 페라이트의 부피증가가 스피넬 페라이트에 비하여 작은 까닭은 Co 또는 Zn과 Fe의 몰비가 1:6이기 때문이다. 그러나 Y형 육방정 페라이트는 스피넬 페라이트에 비하여 Co 또는 Zn 양이 1/3 밖에 안되는데도 불구하고 부피변화가 더 크게 났다.

3.2. 육방축계로 나타낸 스피넬 페라이트의 구조

입방정계 스피넬의 공간군 $Fd\bar{3}m$ 은 $I4_1/amd$, $R\bar{3}m$, $Fd\bar{3}$, $F4_132$, $F4\bar{3}m$ 등을 부분군으로 갖고 있다¹⁹⁾. 이들 중에서 육방축계로 표현이 가능한 능면정계 공간군 $R\bar{3}m$ 을 이용하면, 스피넬 페라이트 구조와 Y형 육방정 페라이트의 S-block 구조를 비교할 수 있다. 육방축계($R\bar{3}m$)로 나타낸 스피넬 페라이트 구조의 단위격자를 Fig. 3에 나타내었다. 결정 c 축 방향은 입방정계 스피넬 구조의 $[111]$ 과 동일하다. 단위격자는 여섯개의 분자($MeFe_2O_4$, Me: 철족 2가금속)로 구성되며, 그 부피는 입방정계로 표현한 경우에 비하여 3/4이다. 그리고 격자정수 a_{hexa} , c_{hexa} 는 입방정계의 격자정수 a_{cub} 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$a_{hexa} = (\sqrt{2}/2)a_{cub}, \quad c_{hexa} = \sqrt{3}a_{cub} \quad (1)$$

한편 단위격자내의 24개 산소는 6c와 18h에 최밀 충전되어 있다. 산소의 좌표는 입방정계($Fd\bar{3}m$)에서 산소의 위치 표시에 사용되는 산소파라미터 x_{cub} 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다: 6c의 좌표(0, 0, z)에서 z=

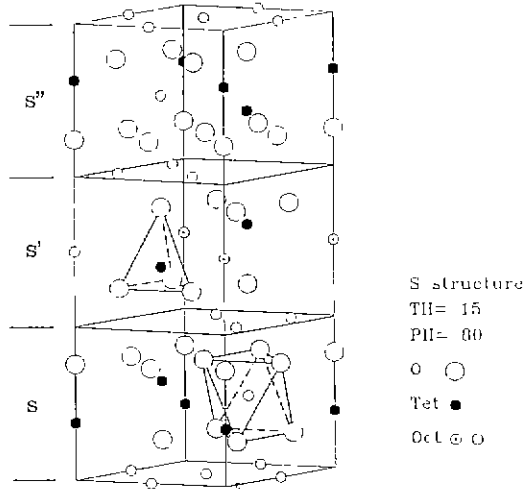


Fig. 3. Perspective illustration of the spinel structure expressed by a hexagonal axis system (space group $R\bar{3}m$)

$x_{cub} = 1/8$, 18h의 좌표(x, -x, z)에서 $x = 1 - (4/3)x_{cub}$, $z = (x_{cub}/3 + 1/8)$. 양이온은 여섯개의 산소 사배위자리(6c)와 12개의 육배위자리(3b와 9e)에 위치하며, 그 좌표는 다음과 같다: 6c의 좌표(0, 0, z)에서 $z = 1/8$, 3b의 좌표는(0, 0, 1/2), 9e의 좌표는(1/2, 0, 0).

육방축계(공간군 $R\bar{3}m$)로 Rietveld 정산된 Co 페라이트($CoFe_2O_4$)의 X-선 회절무늬를 Fig. 4에 나타내었다.

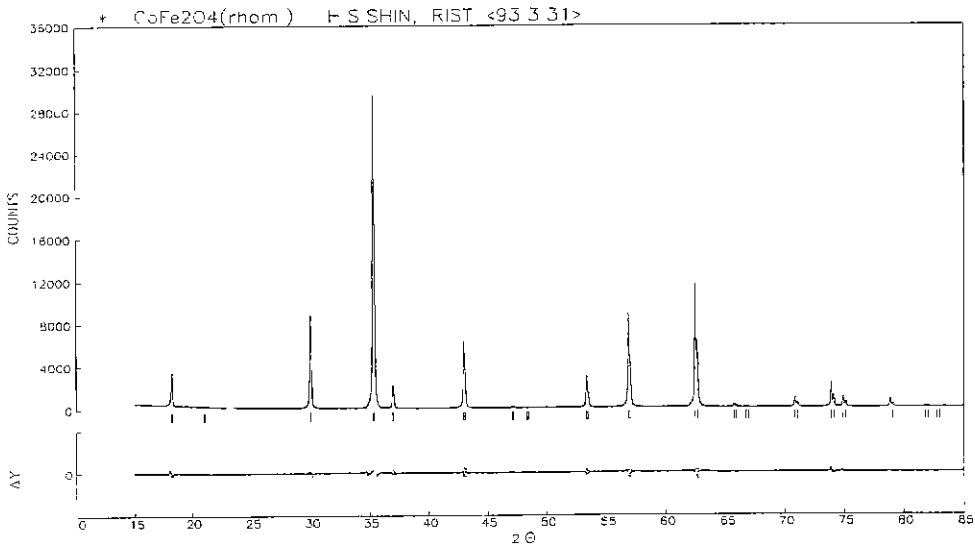


Fig. 4. X-ray Rietveld refinement profile of $CoFe_2O_4$ analyzed with space group $R\bar{3}m$.

Table 2. Atomic Positions and Isotropic Thermal Parameters of CoFe_2O_4 Expressed by a Hexagonal Axis System (space group $R\bar{3}m$)

Atoms	Refined*				Calculated**		
	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$	x	y	z
Me1(6c ^{IV})***	0	0	0.1250	0.69	0	0	0.1250
Me2(3b ^{VI})***	0	0	1/2	0.47	0	0	1/2
Me3(9e ^{VI})***	1/2	0	0	0.60	1/2	0	0
O1(6c)	0	0	0.2568	0.95	0	0	0.2569
O2(18h)	0.4911	-0.4911	0.2521	0.78	0.4908	-0.4908	0.2523

*by Rietveld method ($a=5.9366 \text{\AA}$, $c=14.543 \text{\AA}$)
 **from cubic structure ($a_{\text{hexa}}=5.9368 \text{\AA}$, $c_{\text{hexa}}=14.542 \text{\AA}$)
 ***IV: tetrahedral site, VI: octahedral site

육방축계로 정산된 회절무늬의 R인자는 $R_{\text{wp}}=0.121$, $R_1=0.017$ 로 입방정계로 정산한 결과와 동일하였다. Table 2에는 정산된 원자위치 및 열진동인자를 입방정계로부터 계산된 육방축계 구조와 비교하여 나타내었다. 정산된 원자위치는 입방정계의 산소파라미터로부터 계산된 값과 소숫점 세자리까지 일치하였다. 그리고 육방축계 격자정수도 $a=5.9366 \text{\AA}$, $c=14.543 \text{\AA}$ 으로, 계산된 격자정수와 유효숫자 네째자리까지 일치하고 있다. 따라서 계산에 의해 입방정계 스피넬 구조가 육방축계로 정확히 변환됨을 확인할 수 있었다.

육방축계로 표현한 스피넬의 단위격자(Fig. 3)는 두개의 산소층으로 이루어진 하나의 기본구조(S-block)가 연속적으로 120° 만큼 회전하면서 적층되어, ...|SS'S'|SS'S'|...으로 표시가 가능하다. 이와 같은 형태는 Fig. 5에 나타낸 Y형 육방정 페라이트에서 S 및 T-block이 적층되어 있는 형태 ...|(TS)(TS')(TS)'|...¹⁴⁾에서 T-block을 제거한 상태와 원자배열이 일치한다. Went 등은 단순히 S-block과 스피넬의 원자배열이 유사하다고 표현하였으나, Y형 육방정 페라이트 S-block 구조는 원자배열 및 S-block의 적층 순서가 육방축계로 표현한 스피넬의 단위격자와 정확히 일치함을 알 수 있다.

3.3. 육방정 페라이트의 S-block 구조

육방정 페라이트 S-block 구조를 스피넬 구조와 비교하기 위하여, S-block의 크기와 스피넬 페라이트의 격자정수 a_{cub} 로부터 a_{hexa} 과 $c_{\text{hexa}}/3$ (S-block과 동일한 구조)을 계산하여 Table 3에 나타냈다. 그리고 두 구조내의 전이금속 양이온과 산소이온 사이의 평균 원자간 거리(Me5는 S-block내의 산소와의 거리)를 Table 4에 나타내었다.

Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 S-block 구조는

육방축계로 표현한 스피넬 구조에 비하여 c축 방향이 1.6~2.0% 크고, a축 방향이 1.3~1.6% 작은 형태를 갖고 있다. 따라서 그 부피가 육방축계 스피넬에 비하여 98.5~99.4% 정도였다. 그리고 Co가 Zn으로 치환됨에 따라, S-block의 부피가 0.9% 증가하였다. 이러한 변화율은 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 부피 증가를 0.7%에 비하여 큰 값이지만, 스피넬 페라이트의 부피 증가율 1.6%

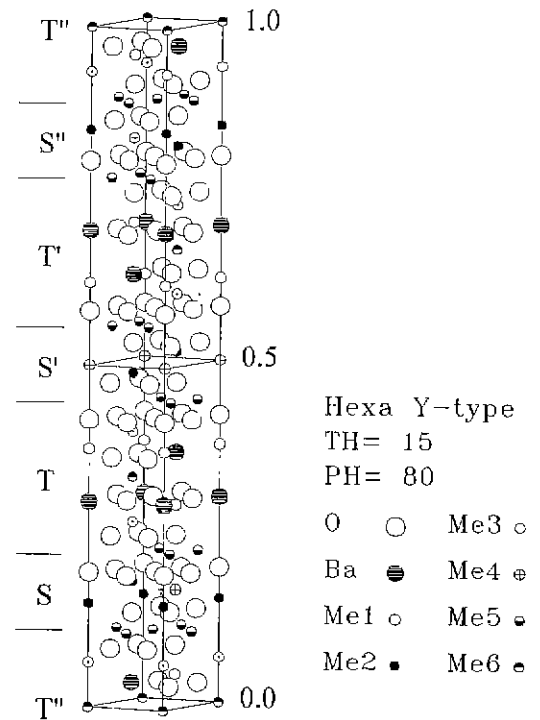


Fig. 5. Perspective illustration of Y-type hexagonal ferrite.

Table 3. S-Block Sizes of Ba-Co-Zn Y-Type Hexagonal Ferrites Compared with the Ones Calculated from the Lattice Parameters of Co-Zn Spinel Ferrites

Y-type ferrites hexagonal	S-block sizes (Å)				Spinel ferrites
	a*	S**	a _{hex}	c _{hex} /3***	
Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	5.860	4.944	5.937	4.848	CoFe ₂ O ₄
Ba ₂ Co _{1.5} Zn _{0.5} Fe ₁₂ O ₂₂	5.863	4.943	5.947	4.857	Co _{0.75} Zn _{0.25} Fe ₂ O ₄
Ba ₂ CoZnFe ₁₂ O ₂₂	5.868	4.943	5.958	4.865	Co _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄
Ba ₂ Co _{0.5} Zn _{1.5} Fe ₁₂ O ₂₂	5.871	4.959	5.963	4.869	Co _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄
Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	5.876	4.963	5.968	4.874	ZnFe ₂ O ₄

*a: lattice parameter of Y-type hexagonal ferrite

**S: S-block size of parallel direction to c axis

***a_{hex}, c_{hex}: lattice parameters of the spinel structure expressed by a hexagonal axis system (space group R3m).

Table 4. Interatomic Distances in the S-block of Ba-Co-Zn Y-type Hexagonal Ferrites Compared with the Ones in the Structures of Co-Zn Spinel Ferrites Expressed by a Hexagonal Axis System (space group R3m)

Compounds	Average atomic distances (Å)		
	Tetrahedral site	Octahedral site	
Y-type hexagonal ferrites	Me2-O (6c ^{IV})	Me3-O (3b ^{VI})	Me5-O* (18h ^{VI})
Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	1.913	1.998	2.055
Ba ₂ Co _{1.5} Zn _{0.5} Fe ₁₂ O ₂₂	1.927	1.995	2.047
Ba ₂ CoZnFe ₁₂ O ₂₂	1.941	1.993	2.040
Ba ₂ Co _{0.5} Zn _{1.5} Fe ₁₂ O ₂₂	1.939	1.992	2.048
Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	1.939	1.991	2.052
Spinel ferrites	Me1-O (6c ^{IV})	Me2-O (3b ^{VI})	Me3-O (9e ^{VI})
CoFe ₂ O ₄	1.918	2.043	2.043
Co _{0.75} Zn _{0.25} Fe ₂ O ₄	1.929	2.042	2.042
Co _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	1.951	2.036	2.036
Co _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	1.966	2.031	2.031
ZnFe ₂ O ₄	1.971	2.031	2.031

*distance to the oxygen in S-block

에 비하여 확실히 작은 값이다. 그러나 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트에서는 S-block 구조대로 치환되어 들어가는 Zn의 양이 T-block에 비하여 상대적으로 많은 것으로 추정된다. 한편 바륨페라이트의 격자정수는 a=5.8928 Å, c=23.201 Å이며, S-block의 c축 방향크기는 5.025 Å이다¹¹⁾. 바륨페라이트의 S-block의 크기를 식 (1)에 대입하여 입방정계 스피넬의 격자정수 a_{cube}를 계산하면, a축으로부터 8.334 Å, S-block의 c축 크기로부터 8.704 Å이 얻어진다. 따라서 바륨페라이트의 S-block도 Y형 육방정 페라이트와 마찬가지로 육방정계 스피넬 페라이트

에 비하여 c축이 늘어난 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트에서는 Zn의 치환량이 증가함에 따라, 사베위 양이온과 산소 사이의 평균거리는 증가하고, 육배위 이온과 산소 사이의 평균거리는 감소하는 경향을 나타낸다. 이온반경이 다른 전이 금속 양이온에 비하여 상대적으로 큰 Zn이 산소 사베위 자리에 우선적으로 들어간다는 사실을 확인할 수 있는 결과이다. 한편 스피넬 페라이트에서의 사베위 이온과 산소 사이의 평균거리는 Co가 Zn으로 치환됨에 따라

점진적으로 2.8%까지 증가함에 비하여, Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 S-block에서는 Co : Zn=1 : 1인 조성까지 1.4%만 증가하고, 그 이후부터는 거의 변화가 없다. 따라서 Zn이 처음에는 S-block내의 양이온을 치환하여 일정 수준의 포화 상태에 이른 후, T-block의 양이온을 치환하기 시작하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

육방정 페라이트의 S-block 구조를 Co-Zn계 스피넬 페라이트와 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 결정학적 관계로부터 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트의 S-block 구조는 스피넬구조의 원자배열이 서로 유사하며, 적층 형태도 같았다. S-block 구조는 육방축계로 표현한 Co-Zn계 스피넬 페라이트 구조가 c축 방향으로 1.6~2.0% 늘어나고, a축 방향으로 1.3~1.6% 감소한 형태를 나타냈다. 그리고 Ba-Co-Zn계 Y형 육방정 페라이트에서 Zn은, 그 양이 증가하여 조성이 Co : Zn=1 : 1에 이를 때까지 S-block내의 산소 사배위자리를 우선적으로 치환하며, 그 이상의 조성에서는 인접한 T-block내의 양이온을 치환하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 신소재 공동연구소를 통한 교육부의 지원으로 수행되었습니다. 그 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. 岡本祥一, 近柱一郎, "結晶構造の基礎物性", マグネトセラミックス内 pp. 66-142, 技報堂出版, 東京, 1985.
2. H. Kojima, "Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure," pp. 189-304 in Ferromagnetic Materials Vol 3, Ed. by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982.
3. J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, and G.W. Van Oosterhout, "Ferroxdure, a Class of New Permanent Magnet Materials," *Philips Tech Rev*, **13**(7), 194-208 (1951/1952)
4. H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
5. H. Hibst, "Hexagonal Ferrites from Melts and Aqueous Solutions - Magnetic Recording Materials," *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **21**, 270-282 (1982).
6. 신형섭, 이상걸, 권순주, "공침법에 의해 제조된 육방정 산화철 $\text{Co}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$ 의 특성," 한국요업학회지, **29**(3), 195-201 (1992).
7. 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).
8. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, Kynoch Press, Birmingham, 1982.
9. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1982.
10. 柳田博明, "セラミックスの構造," セラミックスの化学内 pp. 11-18, 応用化学シリーズ, 丸善株式会社, 東京, 1986.
11. 신형섭, "분말 X-선 회절법에 의한 산화철의 구조 연구," 박사학위 논문, 포항공대, 포함, 1992.
12. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.*, **B25**, 925-946 (1969).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. A," D. Reidel Pub., Dordrecht, 1987.
14. M. Sugimoto, "Properties of Ferroplana-Type Hexagonal Ferrites," pp. 393-440 in Ferromagnetic Materials Vol. 3, Ed. by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982.