

Hexaferrite 쉬트자석의 개발과 자기적 성질에 관한 연구

김철성 · 박승일

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

오영제

한국과학기술연구원 세라믹스부, 서울 130-650

(1995년 7월 24일 받음, 1995년 8월 25일 최종수정본 받음)

Hexaferrite $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 에 SiO_2 를 첨가한 쉬트자석의 자기적성질의 변화를 연구하기 위해 X-선 회절 실험, 피스바우어 분광실험, 자기모멘트 측정실험 등을 하였다. 쉬트자석은 Dr. Blade 방법에 의해 제조되었고, 결정구조는 마그네토폴리머이트 M-type 육방결정구조이다. 첨가제 농도에 따른 격자상수의 변화는 거의 없으나, SiO_2 가 2.0 wt. % 이상부터 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 상이 나타나기 시작했다. 이성질체 이동값은 Fe이온들이 3가임을 나타낸다. SiO_2 의 증가에 따라 Curie 온도는 감소함을 보였다. 이것은 Si^{4+} 가 12k-site Fe^{3+} 의 자리를 차지함으로써 Fe-O-Fe의 초교환상호작용에 의한 원자간 거리와 양이온과 음이온 사이의 각이 변함에 따른 것이다. $\alpha-Fe_2O_3$ 의 상은 Si^{4+} 가 12k-site Fe^{3+} 의 자리를 차지함으로써 치환된 Fe^{3+} 에 의해 나타난 것이다. 자기모멘트측정으로 부터 SiO_2 를 첨가한 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 쉬트자석은 보자력 H_c , 포화자화 M_s , 잔류자화 M_r 이 양이온 치환보다는 미세구조변화에 더 의존함을 알았다.

I. 서 론

최근 M-type hexaferrite는 영구자석 재료, 수직자기 기록 재료, 그리고 microwave소자용 재료 등 다양한 응용으로 연구의 중요성이 강조되고 있다. 특히 높은 보자력과 화학적 안정성 및 경제성으로 폭 넓은 활용이 기대되고 있다.[1]-[3] Organic binder를 이용하여 제조된 박판형 자석의 제조기술 확보와 이때 산화물 첨가제에 의한 자기적 특성연구는 매우 미약한 실정이다.

영구자석에서 잔류 자화는 밀도, 조성, 자기 moment 방향에 그리고 보자력은 결정립계의 크기와 같은 미세구조와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려졌다. 그러므로 SiO_2 , TiO_2 , Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , 그리고 Ga_2O_3 등과 같은 첨가제를 영구자석 재료의 제조 공정 과정에 미량을 첨가시킴으로써 미세구조를 조절하여, 미세하고 균일한 결정립계의 생성 및 미세한 입자로 이루어게 할 수 있다.[4]-[6]

이와 같은 첨가제는 공정상에 activator와 inhibitor의 역할을 하며 첨가 정도와 방법을 조절하는 것이 기술적으로 매우 중요하다.

Kools[6]은 SiO_2 가 적당량 첨가되는 경우 결정립계에 2차상을 형성시키므로써 결정립의 성장을 억제하는 효과가 있는 것을 발견하였고, Okamura[7]는 Bi_2O_3 가 Ba-ferrite, Sr-ferrite, 그리고 Pb-ferrite에서 소결과정을 촉진시키고 밀도를 증가시키는 작용을 하는 것을 밝혀내

었다. Seok[8] 역시 Al_2O_3 의 첨가 효과를 조사하였다. 그들은 Ba-ferrite에서 단위포의 크기가 줄어들고, 보자력의 값은 증가하지만, 첨가제에 의하여 결정입자의 성장률은 낮아지고, Curie온도, 잔류 자화, 포화 자화값 등이 감소하는 것을 학계에 보고하였다. 한편 Wolski[9]도 역시 Ba-Sr ferrite의 자기적 성질에 미치는 산화물 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , B_2O_3 의 영향에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다.

본 연구에서는 미세구조 조절을 위하여 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 에 SiO_2 를 첨가하여 organic binder에 의해 0.1 mm 두께의 hexaferrite 쉬트 자석을 제조하여 SiO_2 가 자기적 성질과 결정구조에 미치는 효과를 X-선 회절법, 자기 moment 측정 실험, 그리고 Mössbauer 분광 실험을 통해 알아보고자 한다.

II. 실험 방법

시료제조는 citrate sol-gel법을 이용하였다. 출발물질로 고순도의 $Sr(NO_2)_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$ 를 사용하여 적정 mole비로 증류수에 용해시킨 후 citric acid를 첨가하여 각각의 citrate용액을 얻었다. 이것을 혼합하여 암모니아수를 적당량 넣어 pH가 6 정도 되도록 한 다음 적절한 열을 가하여 citrate gel을 구한다. 이 citrate gel을 건조 및 분해과정을 반복한 후 850 °C에서

2시간 하소하여 최종 Ba-Sr ferrite를 만들었다. 이와 같이 얻어진 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 분말에 SiO_2 를 적정 한 wt. %로 첨가하여 Dr. Blade법[10]으로 두께 0.1 ~ 2 mm, 크기 150×150 mm의 sheet 자석용 green sheet를 제조하여 1200 °C에서 2시간 동안 열처리한후, Mössbauer 측정을 위하여 분말시료로 만들었다.

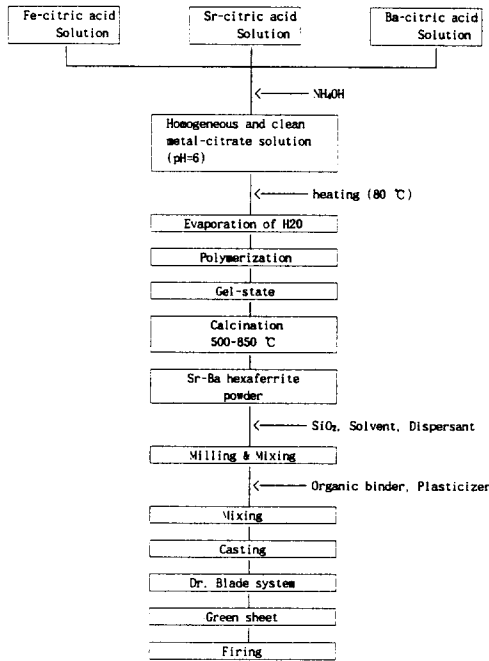


Fig. 1. Flow chart of hexaferrite green sheet magnets preparation by the Dr. Blade method.

결정 구조의 해석을 위하여 X-선 회절실험을 하였으며, 사용된 X-선은 $CuK \alpha$ 선을 이용하였다.

한편 Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형[11] Mössbauer 분광기로 취하였으며 γ 선원은 Dupont회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 10 mCi의 ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 50 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005인치 직경 1인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지 하도록 하였다. 온도측정은 Lake Shore사 DRC-91C형 온도조절기를 이용하여 ± 0.05 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온 dewar는 Austin

Science Associate사 VF-1000 furnace를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 1 K 온도 오차 내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 10^{-6} torr 이상을 유지하였다.

그리고 시료 진동형 자력계(VSM ; EG&G사 155)를 이용하여 자기 moment를 측정하였으며, sensitivity는 $\sim 10^{-6}$ emu/g 정도이다.

III. 결과 및 논의

1. 결정 구조

X-선 회절 실험 결과에서 회절도는 결정구조가 magnetoplumbite인 것으로 나타났다.

$Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 는 M-type hexagonal구조[12]로 spinel층과 hexagonal층이 교대로 적층된 층상구조를 이루고 있으며, 단위포당 2개 분자로 구성되어 있다. Table I.과 같이 Fe이온은 모두 5종류의 원자자리가 존재하며, 자기 moment 방향은 <001>로 알려졌다.[13]

Table I. Coordination, number of Fe^{3+} ions in the unit cell, block location and spin direction in M-type hexaferrite.

Sites	Coordination	Number	Block	Spin
12k	octahedral	6	R-S	up
4f _v	tetragonal	2	S	down
4f _{vi}	octahedral	2	R	down
2a	octahedral	1	S	up
2b	bipyramidal(trigonal)	1	R	up

Fig. 2은 첨가한 SiO_2 의 wt. %변화에 따른 상온에서의 X-선 회절도이다. Miller지수를 이용한 육방결정의 면간거리식을 이용하여 Bragg 방정식에서 구한 실험값과 비교하여, 최소자승법으로 computer를 사용하여 회절도의 Miller지수를 정하고, 최적의 격자 상수 a_0, c_0 값을 결정하였다. Fig. 3은 SiO_2 첨가제 변화에 따른 격자 상수값을 나타내며, SiO_2 를 1.0 wt. % 첨가한 경우 $a_0 = 5.874 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.06 \text{ \AA}$ 로 얻어졌고, SiO_2 첨가제의 농도 변화에 따라 a_0 값은 거의 일정하나, c_0 값은 다소 감소함을 알 수 있었다.

한편 X-선 세기 분석을 통해 단위포내의 원자 위치와 SiO_2 가 양이온을 치환하는 효과가 일어나는지 조사하였다. 회절선의 세기는 아래 식으로 계산하였다.

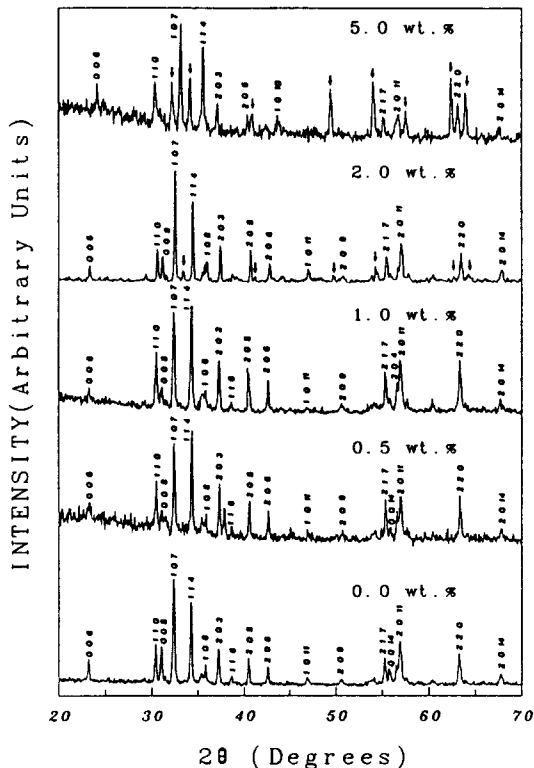


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe₁₂O₁₉ with SiO₂-wt. % additives at room temperature.

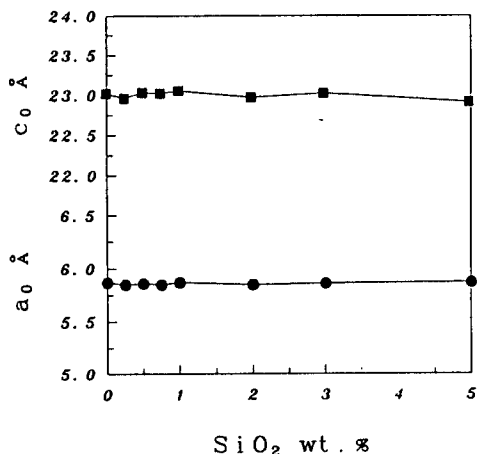


Fig. 3. Variation of the lattice constant of Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe₁₂O₁₉ with SiO₂-wt. % additives at room temperature.

$$I = \left| \sum_s f_s \exp(-B_s \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) \exp[i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)] \right|^2 \cdot j \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot A(\theta) \quad (1)$$

여기서 f_s 는 atomic scattering factor, j 는 multiplicity factor, 삼각함수항은 Lorentz factor, $A(\theta)$ 는 absorption factor를 나타내며, Debye-waller factor $\exp(-B_s \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$ 와 absorption factor $A(\theta)$ 는 서로 상쇄되는 경향이 있으므로 [14] 세 factor만을 고려하였다. 이와 같이 구한 X-선 세기의 불일치 인자 R값은 10^{-3} 정도 크기로 주요한 회절선에 이론적 예측과 실험적 결과가 잘 일치하는 것으로 나타났다.

결론적으로 SiO₂의 첨가가 결정구조에 큰 영향을 주지 못하며, 순수한 M-type magnetoplumbite 구조는 α-Fe₂O₃ 상의 출현으로 SiO₂ 2.0 wt. % 미만에서 관측된다. 그리고 SiO₂ 량의 증가에 의한 양이온의 치환효과는 나타나지 않았다.

2. Mössbauer 분광 실험

13 K의 저온부터 Curie 온도 영역에 걸쳐 Mössbauer spectrum을 취하였다. Spectrum은 각각의 5가지 Fe³⁺ 자리에 대응하는 1 set 6개 peak선으로 구성된 5 set 30개의 peak line으로 나타났다. 30개의 공명흡수선은 Lorentzian선형

$$y = \sum_{i=1}^{n=5} \left[\frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^{n=6} \frac{A_{ij} \cdot \Gamma_{ij}}{(x - V_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \right] \quad (2)$$

을 최소 자승법의 computer program으로 맞추었다. 여기서 V_{ij} , Γ_{ij} , A_{ij} 는 각 흡수선의 위치, 선폭, 면적을 나타낸다. 이와 같이 얻은 spectrum중 상온과 Curie 온도 부근에서 얻은 결과 일부를 Fig. 4, 5, 6.에 나타내었다.

Fig. 4, 5, 6.에서 가는 실선은 각각의 Fe³⁺이온에 대한 Mössbauer spectrum이며, Curie 온도 부근에서 2개의 doublet line과 3개의 single line이 나타난다. 여기서 전기사중극자 분열값이 큰 doublet line은 2b자리의 Fe³⁺이온에 대한 Mössbauer spectrum으로 trigonal자리의 국부적 대칭성에 의해 비교적 큰 값으로 나타난다. Curie 온도 이상에서 첨가제 SiO₂가 2.0 wt. % 이상인 경우 점선으로 표시한 6-line의 Mössbauer spectrum이 존재하는 것은 α-Fe₂O₃ 상의 존재를 의미하며, 이것은

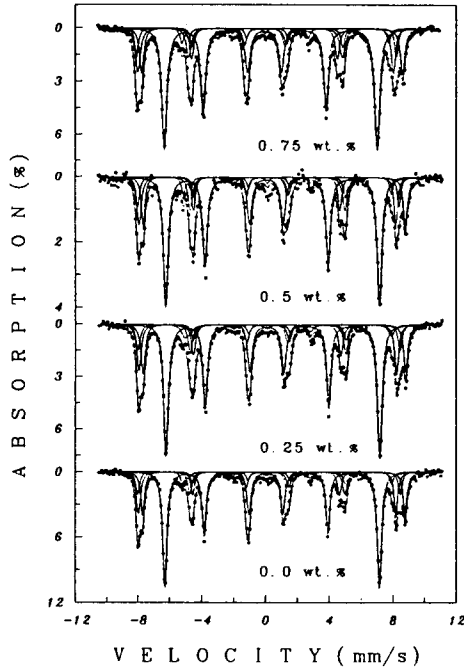


Fig. 4. Mössbauer spectra of $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ with SiO_2 -wt. % additives at room temperature (I).

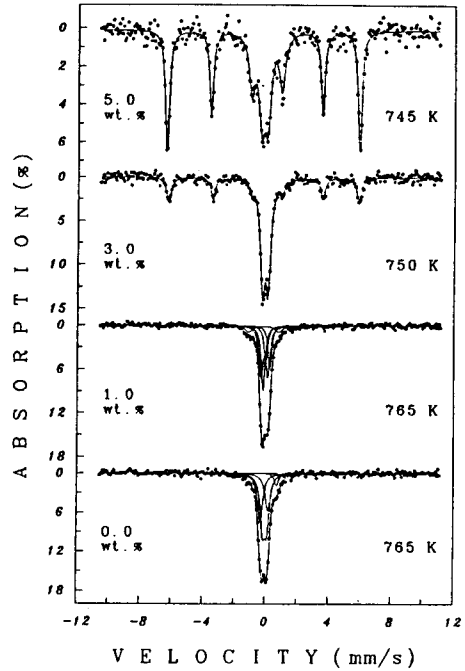


Fig. 6. Mössbauer spectra of $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ with SiO_2 -wt. % additives near Curie temperature.

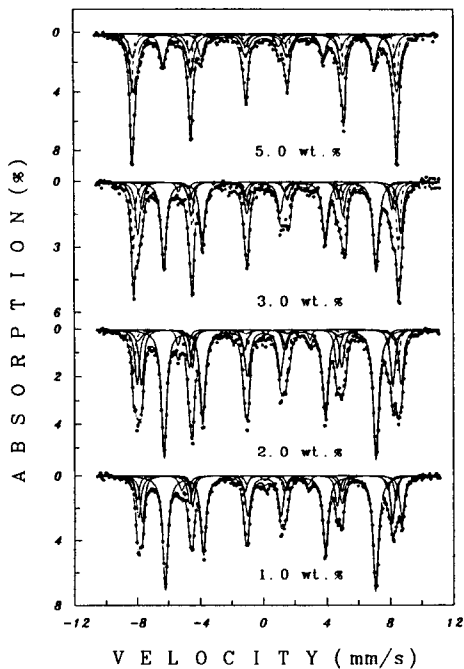


Fig. 5. Mössbauer spectra of $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ with SiO_2 -wt. % additives at room temperature (II).

X-선 회절 실험 결과와 일치하는 것이다. 그러나 Curie 온도 이하에서 SiO_2 를 첨가함에 따라 12k자리에 Fe^{3+} 대신 Si^{4+} 일부가 차지함으로써 12k자리에 대한 peak의 세기가 감소하는 것이 나타나는데 이것은 X-선 회절 실험에서는 관측되지 않은 것이다. 위 두가지 사실로부터 $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 출현은 12k자리의 peak의 세기 감소와 상관 관계가 있는 것으로 생각되며, Fe^{3+} 의 12k자리를 Si^{4+} 가 차지함에 따라 밀려난 Fe^{3+} 가 산소와 결합하여 발생된 것으로 추측된다.

Fig. 7은 SiO_2 가 첨가되지 않은 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 의 온도 변화에 대한 초미세 자기장 값의 변화이다. Fe^{3+} 의 12k자리는 다른 자리와는 달리 온도 변화에 따라 급속하게 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 Fe^{3+} 이온의 spin 값이 일반적인 $S = 1/2$ 의 Brillouin함수가 아니라 high spin state의 Brillouin함수의 변화 pattern임을 의미한다.

전기 사중극자 분열값은 온도와 첨가제 SiO_2 조성 변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며, 이성질체 이동값은 SiO_2 가 2.0 wt. %의 경우 상온에서 Fe의 자리에 따라 0.15 ~ 0.25 mm/s의 값을 갖는 것으로 나타나서, Fe이온이 모두 +3가임을 말해 주었으며, SiO_2 의

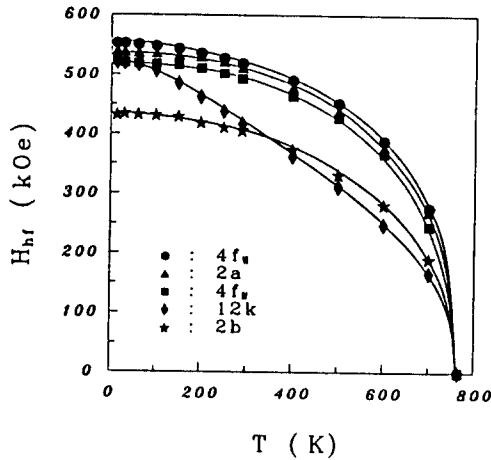


Fig. 7. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$.

조성 변화에는 크게 영향을 받지는 않았지만, 온도 상승에 따른 2차 Doppler 효과에 의해 감소하는 것으로 밝혀졌다.[15]

Magnetic ordering이 변화하는 Curie 온도를 결정하기 위해 Mössbauer spectrum을 고온에서 취한 결과 Fig. 6으로 부터 SiO_2 농도에 따른 Curie 온도를 결정하였다. 첨가제 SiO_2 가 5.0 wt. % 까지 증가할 때, Curie 온도는 765 K에서 745 K로 비교적 크지 않은 감소를 나타내었다. 이것은 Si^{4+} 가 12k 자리의 Fe^{3+} 와 적은량 치환함에 따라 그 효과로 Fe-O-Fe 초교환 상호작용에 의한 사각과 거리가 변화되어 나타나는 것이다.[16]

3. 자기 moment 측정

시료 진동형 자력계를 이용하여 상온에서의 $M-H$ curve를 측정하였다. Fig. 8은 SiO_2 첨가에 따른 포화자화와 보자력의 변화이다. SiO_2 가 1.0 wt. % 인 경우 최대 포화 자화값은 $M_s = 59.67$ emu/g을 갖고, 잔류자화는 $M_r = 29.56$ emu/g을, 보자력은 $H_c = 220$ Oe로 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 의 1700 Oe에 비교하여 상당히 줄어든 값을 갖는다.

일부 자기특성값은 시료의 밀도, 결정립 크기 등과 같은 미세구조에 크게 영향을 받는 것으로 알려졌다. 특히 보자력의 경우는 Fe^{3+} 의 5가지 원자 자리와 밀접한 관계가 있는 anisotropy field에 직접적으로 의존된다. 그러나 Mössbauer 분광 실험을 통한 연구에서 어떤 연관성도 나타나지 않았다. 결론적으로 SiO_2 를 첨가제로 넣는 경우(5.0 wt. % 이하에서) H_c , M_s , M_r 값들의 변화는

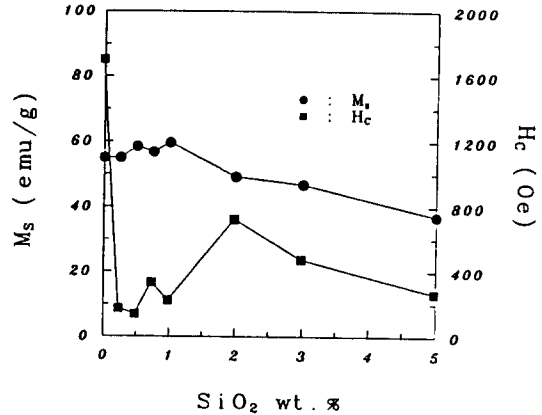


Fig. 8. Saturation magnetization, M_s , and coercive force, H_c , of $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ with SiO_2 - wt. % additives at room temperature.

단위포 범위에서의 양이온 치환에 영향을 받기보다는 미세구조의 변화에 훨씬 민감하게 의존한다고 할 수 있다.

IV. 결과 및 논의

$Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 에 첨가제로 SiO_2 를 첨가시키면, 결정 구조는 magnetoplumbite의 육방정 구조를 갖고, 격자 상수값은 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{12}O_{19}$ 의 값에서 크게 변하지 않으나, SiO_2 의 농도가 2.0 wt. % 이상에서는 $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 출현을 볼 수 있었다. 원자 규모의 미시적 자기 특성 관찰에서 Fe는 모두 +3가의 이온 상태를 갖고, 5가지 종류의 원자 자리를 차지하는 것으로 나타났다. Curie 온도는 약간 감소하며, Si^{4+} 가 12k 자리를 Fe^{3+} 대신 차지하므로써 Fe-O-Fe의 초교환 상호작용에 약하게 영향을 준다. 또한 $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 출현은 Fe^{3+} 의 Si^{4+} 치환으로 밀려난 Fe이온이 산소와 반응하여 나타난 것으로 해석될 수 있다. 그리고 자기 moment 측정에서 보자력, 포화 자화, 잔류 자화값 등은 단위포 정도 크기에서 양이온 치환보다는 미세구조의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 자유공모과제(1994) 지원에 의한 것이며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] G. K. Thompson and B. J. Evans, J. Appl.

- Phys. **73**, 6295(1993).
- [2] G. F. Dionne and J. F. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **70**, 6140(1991).
- [3] H. Kojima, Ferromagnetic materials, Vol. 3. Edited by E. P. Wolfarth, (N. H. P. C., 1982), p205
- [4] A. Yazaki, D. Endo, T. Uchida, Y. Nagata and K. Ohta, Proc. ICF **6**, 385 (1992).
- [5] P. Cavallotti, R. Roberti and G. Gaironi, J. de Phys. **C1**, Suppl. 4, c1-333(1977).
- [6] F. Kools, Advances in Ceramics **15**, 177(1985).
- [7] T. Okumura, H. Kojima and S. Watanabe, Sci. Rep. RITU **A7**, 411(1955).
- [8] J. H. Seok, J. H. Kim, and S. H. Cho, Proc. ICF **6**, 1126(1992).
- [9] W. Wolski and J. Kowalewska, Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 711(1970).
- [10] Y. J. Oh, I. B. Shim, H. J. Jung, J. Y. Park, S. I. Park, Y. R. Um, Y. J. Lee, S. W. Lee and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **76**, 6877(1994).
- [11] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee and C. S. Lee, J. Appl. Phys. **73**, 6298(1993) ; H. N. Ok, K. S. Baek, E. C. Kim and C. S. Kim, Phys. Rev. B **48**, 3212(1993).
- [12] G. Albanese, et. al. , Nuovo Cimento **15B**, 147 (1973).
- [13] G. Albanese, J. de Physique **38**, c1-85(1977).
- [14] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Poly- crystalline and Amorphons Materials(John Wiley and Sons, Inc. 1954) p. 157
- [15] H. N. Ok, K. S. Baek, H. Choi and C. S. Kim, JKPS **24**, 255(1991).
- [16] J. Y. Park, H. M. Ko, W. H. Lee, S. H. Ji and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **73**, 5739(1993) ; C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee and C. H. Yo, IEEE Trans. Magn. **30**, 4918(1994).

The development and the magnetic properties of sheet hexaferrite magnets

Chul Sung Kim and Seung Iel Park

Department of physics, Kookmin University, Seoul 136-702

Young Jei Oh

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

(Received 24 July 1995, in final form 25 August 1995)

In order to study the effect of additives SiO_2 on the magnetic properties of hexaferrite sheet magnet, we used X-ray diffractometer, Mössbauer spectrometer, and VSM magnetometer. We have prepared $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ green sheets by the Dr. Blade method. Most of samples have a magnetoplumbite crystal structure of typical M-type hexaferrite. The lattice parameters are found not to be affected by the addition of SiO_2 . $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase develops above SiO_2 2.0 wt. %. Isomer shifts indicate that the valence of Fe ions is trivalent. Curie temperatures decrease slightly with increasing SiO_2 concentrations. It means that the Si^{4+} substitution for 12k-site Fe^{3+} has an effect on the superexchange interactions Fe-O-Fe, which change the distance and the angle between cations and anions. It was suggested that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase results from the excessive Fe produced by substituting Si^{4+} for Fe^{3+} . Based upon the results of $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ added with SiO_2 , we concluded that H_c , M_s , and M , depend more strongly on the microstructure characteristics than on the cation substitution.