

## Z-Type 바리움 페라이트 분말의 연자성 특성에 미치는 Ba 및 Fe 농도의 영향

조광욱 · 남인탁\*

강원대학교 신소재공학과, 강원도 춘천시 효자동 강원대학길1, 200-701

(2008년 11월 21일 받음, 2009년 2월 9일 최종수정본 받음, 2009년 2월 10일 게재확정)

Z-Type 바리움 페라이트( $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ ) 를 공침법으로 제조하고 결정구조와 자기적 성질을 조사하였다.  $Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  ( $\delta = 3, 5, 7, 13$  wt%)와  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$  ( $\delta = 5, 7, 10$  wt%)의 조성을 가진 분말의  $\delta$  값에 따른 자기적 성질의 변화를 조사하였다. 제조된 모든 바리움 페라이트에는 Z-type으로 상전이 하지 않은 M-type이 상당량 잔류하고 있었다. 포화자화는 Ba와 Fe의 과잉 첨가량  $\delta$ 가 각각 7 wt%와 5 wt% 일 때 최대로 나타났고 보자력은 조사된 모든 분말에서 다소 높게 나타났다. 높은 보자력은 M-type이 잔류하기 때문이다. 과잉의 Ba와 Fe 첨가에 따른 결정구조의 변화는 없었다. Z-type 바리움 페라이트의 연자성 특성을 향상시키기 위해서는 M-type이 Z-type 형성온도에서 상전이가 일어나도록 해야 함을 알았다.

**주제어** : Z-type 바리움 페라이트, 공침법, 포화자화, 보자력, Ba 과잉첨가, Fe 과잉첨가

### I. 서 론

$Co_2Z$  바리움 페라이트는 높은 투자율, 높은 GHz에서의 공진 주파수, 높은 열적 안정성을 가지고 있어서 1.5 GHz의 주파수 대역에서 사용될 수 있는 magneto-dielectric 재료이며 GHz의 주파수 대역에서 미니 안테나 와 circulator로 사용가능한 재료이다.

$Co_2Z$  바리움 페라이트는  $BaO-Fe_2O_3-CoO$  ternary system 이며 일정한 온도와 조성영역에서 단일상을 나타낸다고 알려져 있다[1]. 단일상인 Z-type 바리움 페라이트를 제조하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다[2-6]. 또한  $Co_2Z$  페라이트의 고투자율 특성을 향상시키기 위해서는 큰 포화자화 값이 요구되고  $Co^{2+}$ 의 일정 부분을  $Zn^{2+}$ 로 치환한  $CoZnZ(Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41})$  바리움 페라이트가 보고되고 있다[2-4].

Wang 등[3]은 citrate precursor method를 사용하여 제조한  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  분말을 1200 °C에서 열처리하여 단일상의 Z-type 페라이트를 얻을 수 있었고 이 분말은 56.3 emu/g의 포화자화 값과 39.98 Oe의 보자력을 나타낸다고 보고하였다. 또한 Caffarena 등[4]은 공침법으로 제조된  $Ba_3Co_{1.6}Zn_{0.4}Fe_{24}O_{41}$  조성의 분말에서 Z-type이 1050 °C에서 생성되었다고 보고하였으나 XRD pattern에서 Y-type 바리움 페라이트( $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ) peak 가 관찰되었다. 따라서 단일상 Z-type 바리움 페라이트를 얻기 위해서는 1050 °C 보다 더 높은 열처리 온도가 필요하다고 보고하였다. 또 Co가 Cu와 Zn로 치환된  $Ba_3Co_{1.2}Cu_{0.4}Zn_{0.4}Fe_{24}O_{41}$ 의 조성을 가진 소결 torroid 시편이 54.60 emu/g의 포화자화

와 85 Oe의 보자력을 나타내었다고 보고되었다[5]. 이와 같이 여러 가지 조성과 온도에서 포화자화와 보자력이 보고되고 있지만 Z-type의 형성온도, 조성, 자기적 성질에서 많은 차이를 보이고 있다. 이것은 Z-type은 Y-type과 M-type이 서로 층과 층으로 형성되는 topotactic 반응에 의하여 일어나기 때문에 분말의 조성과 온도에 따라 단일상 Z-type이 생성되는 온도가 다르기 때문이라 사료된다.

Z-type을 생성하는 M-type 페라이트 ( $BaFe_{12}O_{19}$ )의 형성은 Fe/Ba 비가 12 보다 작을 때 용이하다고 보고되었다[7-10]. 이것은 Ba이 과잉으로 들어가거나 Fe가 부족하면 M-type의 형성이 용이하다는 것을 의미한다. 단일상 Z-type의 형성은 1200 °C 이상에서 M-type이나 Y-type( $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ )이 유지되지 않고 모두 Z-type으로 상전이를 하는 것이 요구되므로 Fe의 과잉은 Z-type의 형성을 용이하게 할 것으로 생각된다. Ba의 과잉첨가는 Fe/Ba 값이 6인 Y-type( $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ )의 형성을 어렵게 하여 Fe/Ba 값이 8인 Z-type의 형성을 유리하게 할 것으로 생각된다. Ba과 Fe의 함량을 화학양론 값보다 과잉으로 첨가하여 Z-type Ba 페라이트의 합성을 용이하게 하여 포화자화값은 높이고 보자력은 낮추어서 연자성 특성이 우수한 Z-type 바리움 페라이트 분말을 얻는데 본 연구의 목적이 있다.

이러한 목적을 달성하기 위하여 본 연구에서는  $CoZnZ(Co_{0.8}Zn_{1.2}Z)$  분말을 공침법으로 제조하고 열처리 온도와 방법에 따른 구조 및 자기적 성질의 변화를 조사하였다. 또한 Ba와 Fe를 과잉으로 첨가한  $Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  ( $\delta = 3, 5, 7, 13$  wt%)와  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$  ( $\delta = 5, 7, 10$  wt%)의 조성을 가진 분말의  $\delta$  값에 따른 자기적 성질의 변화를 조사하였다.

\*Tel: (033) 250-6263, E-mail: itnam@kangwon.ac.kr

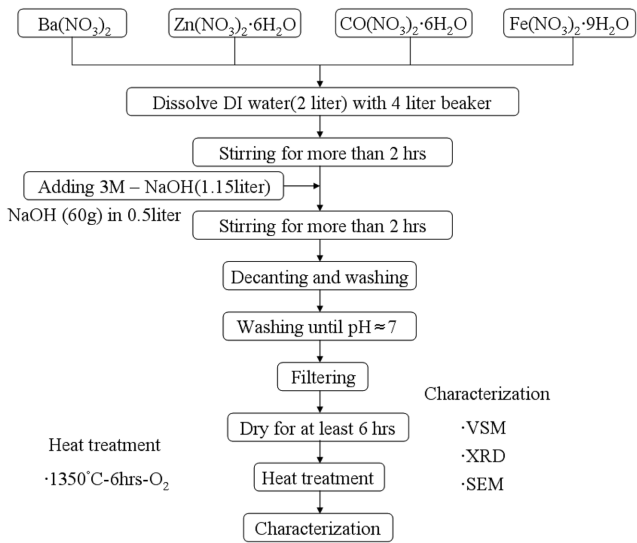


Fig. 1. Experimental procedure.

## II. 실험

분말의 제조에는 출발원료인  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  분말을  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  조성에 따라 중량비로 혼합하여 이온수에 녹이고 2시간 동안 상온에서 혼합하는 공침법을 사용하였다. 과잉으로 첨가되는 Ba 및 Fe의 양은  $Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 과  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$ 의 화학식에서  $\delta$ 값을 중량비로 조절하였다. 3M의 NaOH 용액을 첨가하여 침전을 시키고 얻어진 침전물은 decanting 하고 pH가 7이 될 때까지 반복하여 세척하였다. Filtering을 통하여 얻어진 침전물을 증류수로 여러 번 세척하였으며, 걸러진 침전물은 110 °C에서 6시간 동안 oven에서 건조하였다. 충분히 건조된 분말을 산소분위기로 유지된 box type furnace에서 1350 °C에서 6시간 동안 열처리 하였다. 열처리된 시편은 즉시 공기 중에서 냉각시켜 온도 변화에 따른 상의 변화가 일어나지 않도록 하였다. 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. 바리움 페라이트의 구조와 자기적 성질은 XRD와 VSM을 이용하여 조사하였다. 분말의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였다.

## III. 실험결과 및 토의

Z-Type 바리움 페라이트의 기본 화학식은  $Co_2Z$ 이며, Zn의 첨가에 따라  $CoZnZ$ , Co가 Zn로 치환된 페라이트는  $Zn_2Z$ 로 각각 나타내었다.  $Co_2Z$ ,  $Zn_2Z$  및  $CoZnZ$  분말의 자기적 성질을 나타내는 자기이력곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Co의 일정량을 Zn로 치환한 조성( $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ )을 가진 분말이 가장 높은 포화자화 값을 나타내었고 지금까지 보고된

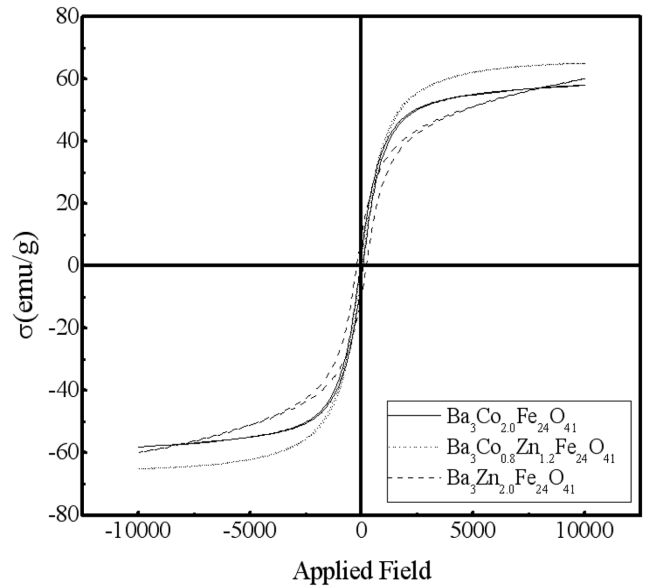


Fig. 2. The hysteresis loops of hexa-ferrite powders having different compositions.

결과와 일치한다. 따라서 Ba나 Fe의 과잉의 농도 변화에 따른 연자성 특성을 조사하기 위한  $CoZnZ$ 의 기본조성을  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ 로 하였다.  $Zn_2Z$ 와  $Co_2Z$ 의 포화자화 값은 각각 58과 50으로 보고되었다[11]. 그러나 본 연구에서는 모든 분말의 포화자화 값이 보고된 값보다 높게 나타났다. 이것은 각각의 Z-type 바리움 페라이트에서 생성된 상이 단일 상 Z-type이 아니고 M-type 및 다른 상들이 함께 포함되어 있고 포화자화 값이 큰 M-type( $\delta_s = 72$  emu/g)의 기여가 크기 때문이라고 사료된다. M-type 페라이트의 존재는  $CoZnZ$  분말의 XRD pattern에서 M-type의 peak로써 확인 할 수 있었다.

Fig. 3는 1350 °C에서 열처리한  $CoZnZ$  분말의 XRD

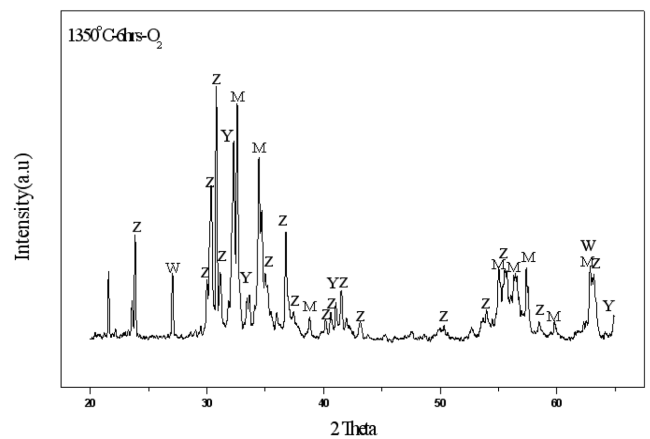


Fig. 3. XRD pattern of  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  hexa-ferrite powder.

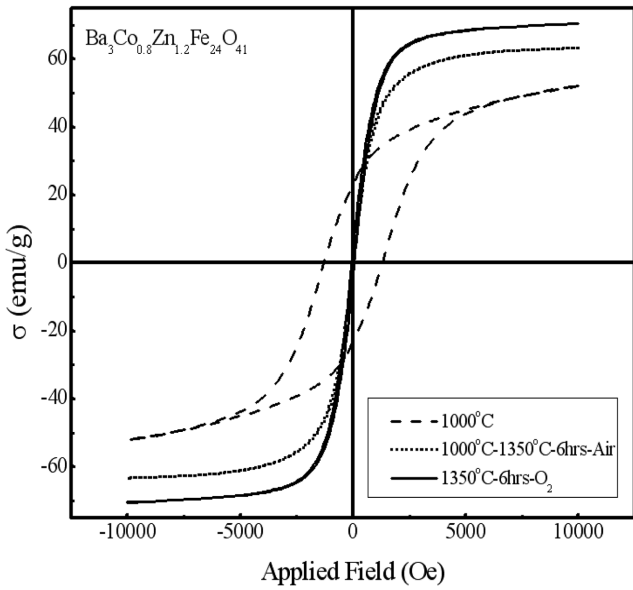


Fig. 4. The hysteresis loops of  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  hexa-ferrite powders heat-treated by different heat treatment processes.

pattern을 나타낸다. XRD pattern에 나타난 바와 같이 분말은 단일상 Z-type peak 뿐만 아니라 M과 Y, W-type의 peak도 함께 나타냈다. 이것은 지금까지 보고된 가장 낮은 Z-type 형성 온도(1200 °C)보다 다소 높은 1350 °C에서 열처리를 하여도 단일상 Z-type이 형성되지 않았음을 나타낸다. 따라서 1350 °C의 고온에서도 M-type과 Y-type이 일정한 양 만큼만 Z-type으로 상전이 하였음을 나타낸다.

Z-type의 합성 온도와 분위기를 확인하기 위하여 1000 °C,

1350 °C 그리고 1000 °C에서 1차 열처리한 분말을 1350 °C에서 2차 열처리한 분말의 자기적 성질을 각각 조사하여 비교하였고 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1000 °C에서는 강자성인 M-type의 전형적인 자기이력곡선을 보여주고 있고 1350 °C에서 연자성 Z-type의 특성을 나타낸다. 1000 °C에서 열처리한 후 1350 °C, 공기 중에서 2차 열처리한 분말의 포화자화는 1350 °C, 산소 분위기에서 열처리한 분말보다 포화자화가 낮게 나타났다. 이것은 높은 포화자화를 나타내는 분말을 얻기 위해서는 열처리 할 때 산소 분위기가 필요함을 나타낸다. 이 결과에 의하여 모든 분말의 열처리는 산소 분위기에서 행하였다.

Fig. 5는 Ba를 과잉으로 포함한 바리움 페라이트 분말의 과잉 첨가량에 따른 자기적 성질을 비교한 결과이다. 7 wt%의 과잉 Ba 조성을 가진 분말이 가장 큰 포화자화 값을 나타내었다. 또한 Ba의 과잉 첨가량이 7 wt%까지는 포화자화가 증가하지만 13 wt%에서는 오히려 감소하였다. 이것은 Ba의 양이 어느 정도 이상이 되면 자기적 성질이 오히려 저하한다는 것을 나타낸다. 일반적으로 Z-type이 형성되기 위해서는 낮은 온도에서 M-type과 Y-type의 형성이 용이해야한다. M-type에서 Fe/Ba의 비는 12 이므로 8을 가지는 Z-type보다 많은 Ba가 요구된다. 따라서 Ba의 과잉 첨가에 따라 M-type의 형성이 용이하게 되었기 때문으로 사료된다. 그러나 일정한 양 이상의 Ba 첨가는 포화자화의 감소로 나타났다. 따라서 포화자화가 큰 Z-type의 분말을 형성시키기 위해서는 7 wt%의 과잉량이 적당함을 알 수 있다. 이것은 과잉의 Ba

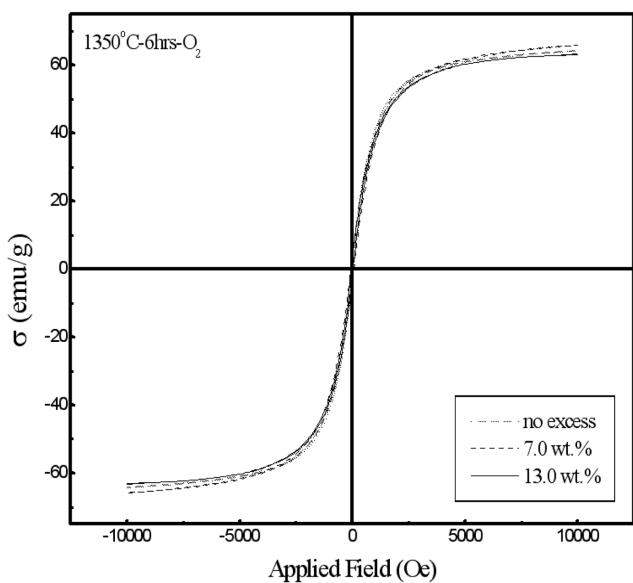


Fig. 5. The hysteresis loops of  $Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  hexa-ferrite powders.

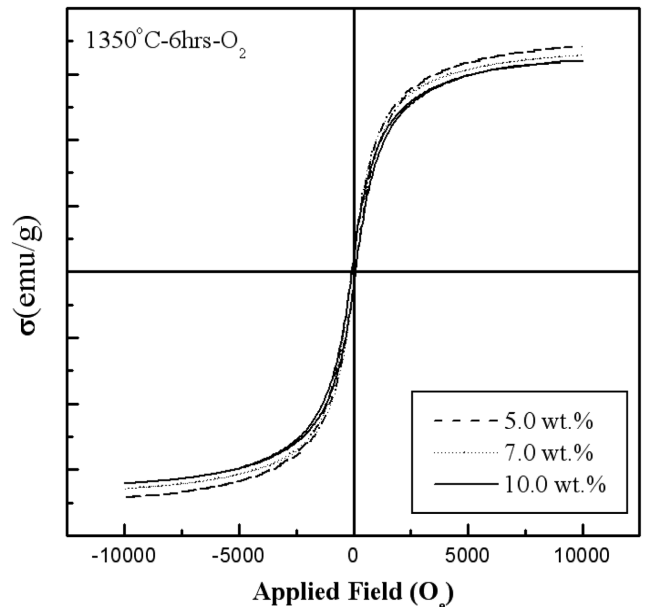


Fig. 6. The hysteresis loops of  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$  hexa-ferrite powders.

첨가량은 분말의 열처리 과정에서 휘발하여 없어지는 Ba의 양을 보정하는 정도가 적당함을 나타낸다.

Fig. 6은 Fe가 과잉으로 첨가된 분말의 자기이력곡선을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 5.0 wt%의 Fe가 과잉으로 첨가된 분말이 가장 큰 포화자화를 나타내었다. 과잉의 첨가량이 증가함에 따라 오히려 포화자화 값의 저하가 나타났다. 이 결과는 Ba 경우와 마찬가지로 Fe의 과잉 첨가는 Fe의 산화에 따른 자기 모멘트의 감소를 보완하는 정도가 적당함을 나타낸다.

Fe가 과잉첨가한 분말의 XRD pattern을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 3의 CoZnZ 분말의 XRD pattern과 비교할 때 큰 변화가 없었다. Fe가 과잉으로 첨가되어도 단일상 Z-type은 얻을 수 없었고 M-type과 다른 상들의 피크가 함께 나타났다. 이것은 첨가되는 과잉의 Fe가 Z-type의 형성에는 기여하지 못하는 것을 나타낸다. XRD pattern의 강도 분석을 통

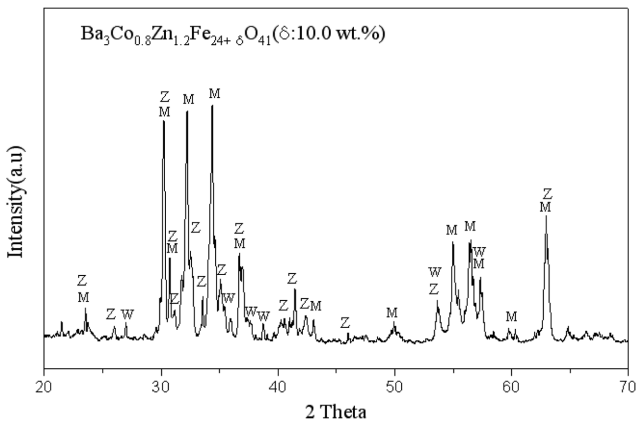


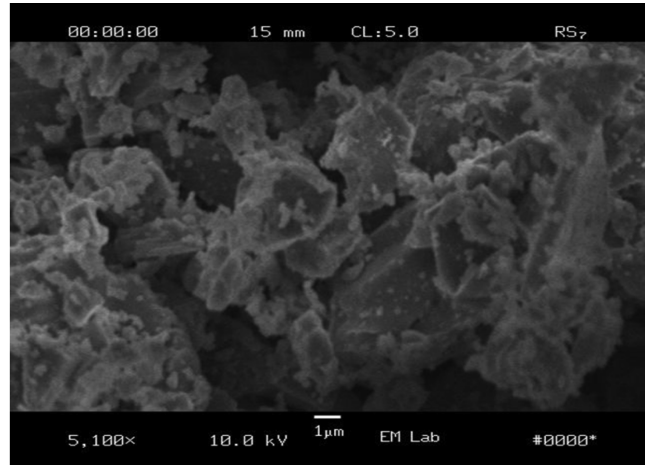
Fig. 7. XRD pattern of  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$  ( $\delta = 10.0$  wt%) hexa-ferrite powder.

Table I. Magnetic properties of Z-type Ba ferrite powders as a function of amount of Ba excess.

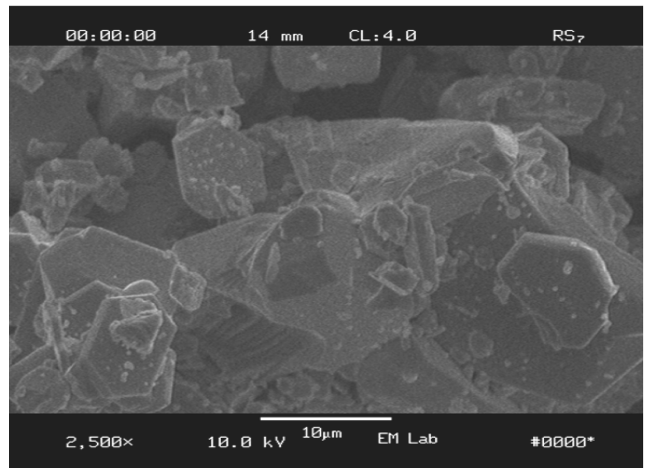
Ba excess (wt%)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ ( $O_e$ )
0.0	64.27	2.99	0.05	47.59
3.0	64.05	3.09	0.05	47.21
5.0	64.92	3.11	0.05	53.21
7.0	65.90	3.58	0.05	63.68
13.0	63.15	2.16	0.03	33.69

Table II. Magnetic properties of Z-type Ba ferrite powders as a function of amount of Fe excess.

Fe excess (wt%)	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ ( $O_e$ )
0.0	64.27	2.99	0.05	47.59
5.0	68.09	3.89	0.06	71.58
7.0	65.77	4.72	0.07	80.98
10.0	64.09	4.13	0.06	77.26



(a)



(b)

Fig. 8. SEM images of (a)  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  hexa-ferrite powder (b)  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  hexa-ferrite powder undertaken 2nd heat-treatment (900 °C-6 hrs-air).

하여 각각의 상의 변화량을 조사함으로써 Z-type의 형성에 미치는 과잉의 첨가량의 효과를 알 수 있을 것으로 사료된다.

Table I과 II에 VSM 측정을 통하여 얻은 Ba 및 Fe의 과잉 첨가에 따른 자기적 성질의 변화를 정리하여 나타내었다.

제조된 CoZnZ 분말의 미세조직을 Fig. 8에 나타내었다. 1350 °C에서 열처리한 분말은 판상형의 분말형상 외에도 합성이 진행 중인 것으로 판단되는 작은 사이즈의 분말이 큰 입자의 주변에 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 XRD 분석 결과에서 나타난 바와 같이 Z-type 이외의 상이 존재하고 있음을 나타낸다. 1350 °C에서 1차 열처리를 한 CoZnZ 페라이트 분말을 900 °C에서 2차 열처리한 분말에는 판상의 Z-type 주변에 존재하였던 미세한 분말들이 상당히 없어지고 Z-type의 판상조직이 성장했음을 알 수 있다. 따라서

2단계의 열처리가 Z-type으로 변화하지 않은 상들의 상전이를 촉진하는 방법으로 제시될 수 있다.

#### IV. 결 론

Z-Type 바륨 페라이트 [ $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}$  ( $\delta = 3, 5, 7, 13$  wt%),  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41}$  ( $\delta = 5, 7, 10$  wt%)]의 결정구조와 자기적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 모든 바륨 페라이트에는 Z-type과 M-type이 함께 나타났다.
- 2) 포화자화는 Ba와 Fe의 과잉 첨가량이 각각 7 wt%와 5 wt% 일 때 최대로 나타났고 보자력은 모든 분말에서 높게 나타났다. 높은 보자력은 M-type의 존재 때문이다.
- 3) 과잉의 Ba와 Fe 첨가에 따른 결정구조의 변화는 없었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년도 산학협동재단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] M. A. Vinnik, Russ. J. Inorg. Chem., **10**(9), 1164 (1965).
- [2] P. Lubiz and F. J. Rachford, J. Appl. Phys., **91**(10), 7613 (2002).
- [3] X. Wang, L. Li, S. Su, and Z. Gui, J. Amer. Ceram. Soc., **88**(2), 478 (2005).
- [4] V. R. Caffarena and T. Ogasawara, J. Meta. Nano. Mater., **20-21**, 705 (2004).
- [5] H. Zhang, L. Li, J. BaO, Z. Yue, and Z. Gui, J. Mater. Sci., **11**, 619 (2000).
- [6] T. Tachibana, T. Nakagawa, Y. Takada, T. Shimada, and T. A. Yamamoto, J. Magn. Magn. Mater., **284**, 369 (2004).
- [7] A. Mali and A. Ataie, J. Alloys and Compound, **399**, 245 (2005).
- [8] M. Radwan, M. M. Rashad, and M. M. Hessian, J. Mater. Process. Tech., **181**, 106 (2007).
- [9] U. Topal, H. Ozkan, and L. Dorosinskii, J. Alloys and Compound, **428**, 17 (2007).
- [10] M. M. Rashad, M. Radwan, and M. M. Heissen, J. Alloys and Compound, **453**, 304 (2008).
- [11] J. Smit and H. P. Jones, Ferrite; Physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their applications, Philips Technical Library, Eindhoven (1959).

## The Effect of Ba and Fe Concentration on Soft Magnetic Properties of Z-Type Barium Ferrite

Kwang Muk Cho and In Tak Nam\*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received 21 November 2008, Received in final form 9 February 2009, Accepted 10 February 2009)

Z-type barium ferrite [ $(Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41}, Ba_{3+\delta}Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24}O_{41} \delta = 3, 5, 7, 13$  wt%,  $Ba_3Co_{0.8}Zn_{1.2}Fe_{24+\delta}O_{41} \delta = 5, 7, 10$  wt% )] were synthesized using co-precipitation method. The microstructure and magnetic properties of synthesized particles were investigated. In all prepared particles M-type Ba ferrite is identified with Z-type Ba ferrite together. It is found that particles having 7 wt% for Ba and 5 wt% for Fe excess addition revealed high saturation magnetization, respectively. All synthesized particles showed relatively high coercivity for device application. This result may be attributed to the contribution of M-type Ba ferrite. Ba and Fe excess addition was not affected to the structural change of CoZnZ Ba ferrite. The certain amount of excess additions of Ba and Fe and the 2 step heat-treatment may be beneficial to the improvement of soft magnetic properties of Z-type barium hexa-ferrite

**Keywords** : Z-type barium ferrite, co-precipitation, saturation magnetization, coercivity, Ba excess addition, Fe excess addition