

고상반응법으로 제조된 Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ 분말의 자기적 성질과 미세구조에 미치는 금속이온몰비와 열처리 온도의 영향

조광욱 · 남인탁*

강원대학교 신소재공학과, 강원 춘천시 효자동 강원대학길1, 200-701

(2009년 10월 9일 받음, 2009년 11월 9일 최종수정본 받음, 2009년 11월 12일 게재확정)

Y-type 바리움 페라이트 Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂를 고상반응법으로 제조하고 금속이온몰비(Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺)와 열처리 온도가 자기적 성질과 미세구조에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 상분석과 미세구조는 각각 XRD(X-ray diffractometer)와 FESEM(field effect scanning electron microscope)을 이용하여 조사하였으며 분말의 자기적 성질은 VSM(vibrating sample magnetometer)을 이용하여 조사하였다. 금속이온몰비(Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺)가 6:1:1인 조성의 분말을 1050 °C에서 열처리하였을 때 단일 상이 합성되었으며 8:1:1인 조성의 분말을 1200 °C에서 열처리하였을 때 가장 높은 포화자화값(39.1 emu/g)을 나타내었다.

주제어 : Y-type 바리움 페라이트, 고상반응법, 금속이온몰비

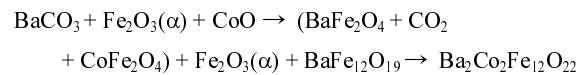
I. 서 론

최근 정보통신기술의 발전으로 MLCI(multi-layer chip inductors)나 MLCB(multi-layer chip beads)와 같이 고주파 대역에서 사용될 수 있는 연자성 칩소자에 대한 요구가 증대되고 있다. Y-type hexagonal ferrite는 1950년대 발견된 이래로 많은 관심을 끌어들였다. 면자성이방성의 Y-type hexagonal ferrite는 기존의 spinel ferrite보다 높은 cut-off frequency를 가짐으로서 고주파대역에서 우수한 자기적 성질을 나타낸다 [1, 2]. 그러므로 Y-type hexagonal ferrite가 반도체 칩소자로서의 연자성재료의 조건을 충족시킬 수 있으리라 예상된다. 단일상과 우수한 자기적 성질을 나타내는 Y-type 페라이트를 합성하기 위하여 고상반응법, 졸겔법, 공침법 등이 보고되었다 [3-5]. 또한 Y-type 바리움 페라이트의 상형성을 저해하지 않고 자기적 성질을 개선하기 위해 금속이온을 첨가한 BaSrZn_{1.2}Co_{0.4}Cu_{0.4}Fe₁₂O₂₂와 Bi의 첨가가 보고되었다 [6, 7]. Y-type 바리움 페라이트상의 생성은 M-type과 BaFe₂O₄와의 topotactic reaction에 의한 것으로 알려져 있고 M-type의 합성에는 Fe³⁺/Ba²⁺의 값이 중요하다고 알려져 있다 [8]. 따라서 단일상 Y-type 페라이트 합성에 출발금속이온의 몰비가 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다. 그러나 M-type과 달리 Y-type의 합성에 대한 금속이온몰비에 대한 연구는 보고되지 않았다. 본 연구에서는 단일상 Y-type 바리움 페라이트 합성에 적합한 고상반응법을 사용하여 Y-type 바리움 페라이트 단일상 합성과 자기적 성질에 영향을 미치는 금속이온의 몰비를 조사하였다. 또한 열처리 온도에 따른 자기적 성질과 미세구조

의 변화를 조사하였다.

II. 실 험

Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ 조성의 Y-type 바리움 페라이트를 고상반응법으로 제조하였다. Y-type 바리움 페라이트의 합성과정은 다음과 같다고 보고되었다 [8].



따라서 출발물질로 BaCO₃(Alfa, 99%), CoO(Alfa, 99.999%), α-Fe₂O₃(Alfa, 99%)를 사용하였다. 금속이온몰비(Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺)는 6:1:1, 6:1:1.5, 6:1.5:1, 6:1.5:1.5, 8:1:1로 하였고 중량비로 무게를 잰 후 이온수와 함께 지르코니아 볼밀로 10시간 동안 혼합하였다. 혼합물은 필터링을 거친 후 오븐을 사용하여 110 °C에서 4시간동안 건조하였다. 건조한 혼합물은 mortar와 pestle을 이용하여 30분 이상 분쇄한 후에 tube-type furnace를 이용하여 공기 중에서 열처리를 하였다. 열처리는 1000~1250 °C까지 50 °C 단위로 공기 중에서 행하였으며 이때 승온은 분당 5 °C로 하고 각각의 열처리 온도에서 10시간 동안 유지시킨 후 노냉하였다. XRD와 VSM 측정은 샘플을 다시 mortar와 pestle을 이용하여 30분 이상 분쇄한 후에 실시하였다. 바리움 페라이트의 상분석과 자기적 성질을 각각 XRD(Panalytical, X'pert pro)와 VSM(Lake Shore Cyrotronics, Lakeshore VSM 7300)을 이용하여 조사하였다. 분말의 미세구조는 FESEM(Hitachi, S-4300)과 SEM(COXEM, CX-100S)을 이용하여 관찰하였다. 이와 같은 전반적인 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

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

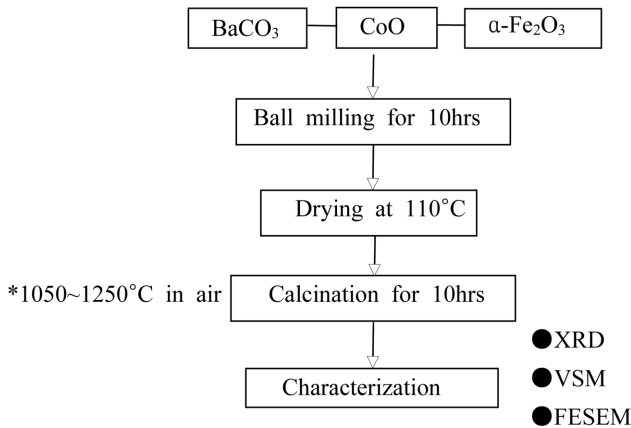


Fig. 1. Experimental procedure.

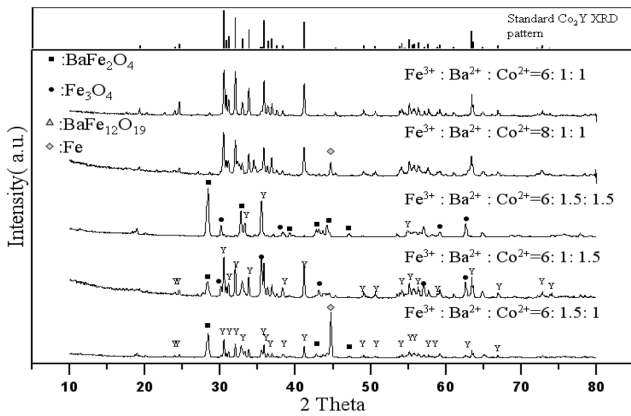


Fig. 2. XRD patterns of powders calcined at 1200 °C.

III. 실험결과 및 토의

Fig. 2는 1200 °C에서 열처리를 한 여러 금속이온몰비를 가지는 샘플들의 XRD pattern을 나타낸다. 금속이온몰비가 Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺= 6 : 1 : 1과 8 : 1 : 1 이외의 금속이온몰비에서는 1200 °C의 고온에서 열처리하여도 BaFe₂O₄, Fe₃O₄, BaFe₁₂O₁₉과 같은 중간상이 존재하였다. 즉 단일상의 Y-type 바리움 페라이트는 합성되지 않았다. 이 결과는 stoichiometry로부터 과도하게 벗어난 cation deficiency가 단일 Y-type상의 형성을 방해한다는 결과와 일치한다[9]. 8 : 1 : 1에선 단일상 Y-type 바리움 페라이트가 잘 형성되었으며 중간상은 나타나지 않았으나 Fe의 과잉으로 인해 잔류한 것으로 생각되는 Fe의 피크가 나타났다. 본 연구의 금속이온몰비의 범위에서는 중간상인 α-Fe₂O₃나 CoFe₂O₄ 상은 관찰되지 않았다. 따라서 이후의 금속이온 몰비(Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺)는 6 : 1 : 1과 8 : 1 : 1로 하였다.

Fig. 3은 기본 금속이온몰비인 6 : 1 : 1로 합성한 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. 열처리온도

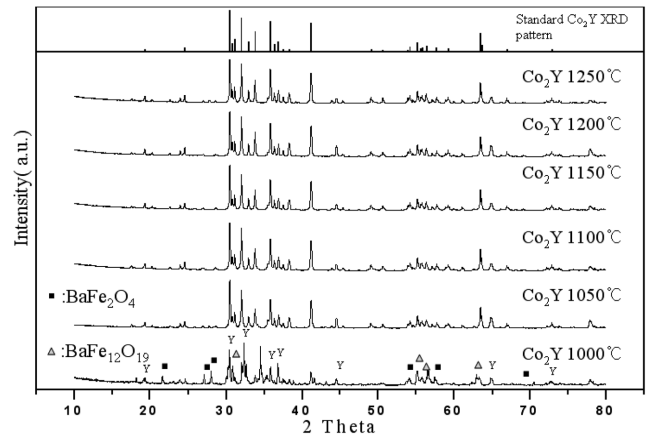


Fig. 3. XRD patterns of powders calcined at different temperatures of Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺= 6 : 1 : 1 metal ion mole fraction.

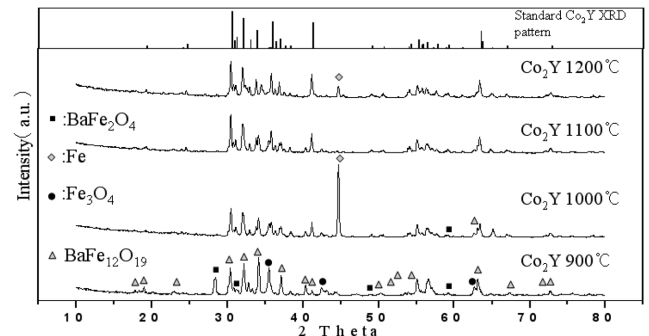


Fig. 4. XRD patterns of powders calcined at different temperatures of Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺= 8 : 1 : 1 metal ion mole fraction.

1000 °C에서 중간상들인 BaFe₁₂O₁₉, BaFe₂O₄와 Y-type의 피크가 나타나고 있으나, 열처리온도를 1050 °C로 하였을 때는 중간상들이 서로 반응하여 단일 상의 Y-type을 형성하였다. 이 결과는 6 : 1 : 1의 금속이온몰비에서 단일상 Y-type의 생성 온도는 1050 °C인 것을 나타낸다.

Fig. 4에는 금속이온 몰비가 8 : 1 : 1인 샘플의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 900 °C에서 열처리를 행한 샘플의 경우 BaFe₁₂O₁₉, Fe₃O₄, BaFe₂O₄ 등이 나타났고 Y-phase는 나타나지 않았다. 1000 °C에서는 Y-type 바리움 페라이트가 합성되었으나 미량의 BaFe₁₂O₁₉과 BaFe₂O₄가 Y-phase로 상전이하지 않은 상태로 존재함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 1100 °C에 도달했을 때 비로소 Y-phase가 단일상으로 나타났으며, 1200 °C에서는 미량의 Fe 피크를 제외하곤 단일 상의 Y-type이 생성되었다. 위 결과들로부터 각각의 몰비에 따라 단일상의 Y-type을 얻을 수 있는 온도에 차이가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 여러 금속이온몰비를 가지는 분말을 1200 °C에서 열처리한 후의 VSM 측정 결과를 보여준다. 금속이온몰비가

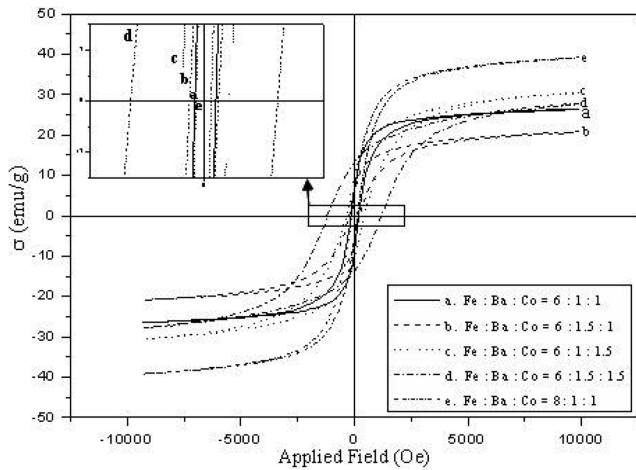


Fig. 5. Hysteresis loops of powders calcined at 1200 °C.

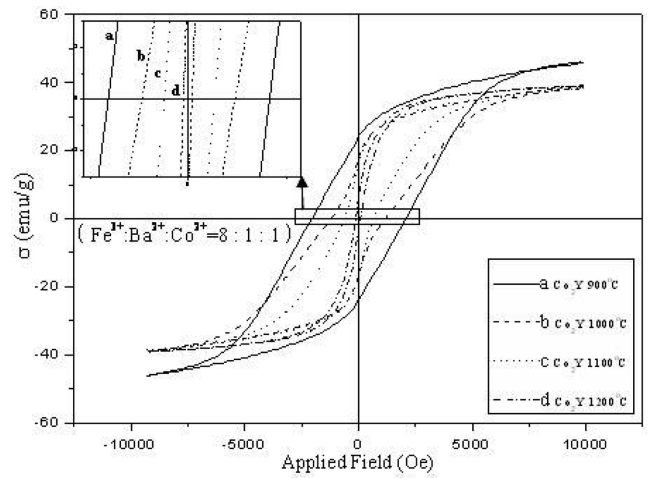


Fig. 7. Hysteresis loops of powders calcined at different temperatures.

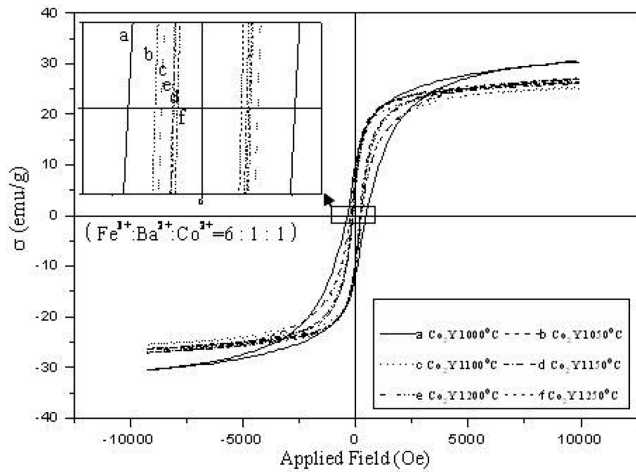


Fig. 6. Hysteresis loops of powders calcined at different temperatures.

6 : 1 : 1.5와 6 : 1.5 : 1.5일 때에는 Co 양의 증가로 인해 보자력이 크게 나타났다. 이 결과는 XRD pattern의 결과와 일치한다. Co를 화학양론값 이상 첨가하면 보자력을 증가시켜 자구의 이동을 어렵게 한다고 알려져 있다[8].

Fig. 6은 Y-type 바리움 페라이트의 금속이온몰비가 $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 6 : 1 : 1$ 인 샘플들의 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화를 나타낸다. 1100 °C 이상에서는 열처리 온도의 증가에 따라 포화자화값은 증가하고 보자력은 감소하였다. 1000 °C에서 열처리한 샘플의 높은 보자력과 포화자화는 중간상인 M-type 페라이트와 $BaFe_2O_4$ 의 기여 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 7에 금속이온몰비($Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+}$)가 8 : 1 : 1인 샘플들의 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화를 나타내었다. 900 °C에서 열처리한 샘플은 높은 보자력과 포화자화값을 나타내었는데, 이것은 XRD pattern의 분석결과에 나타난 바와 같이 $BaFe_{12}O_{19}$ 상의 영향 때문인 것으로 여겨진다. 1200 °C에서 열처리한 샘플에서는 포화자화값은 크게 보자력은 낮게 나타났는데, 이것은 Fe의 과잉 첨가에 의한 것이고 단일 상 Y-type에 의한 것으로는 볼 수 없다.

Table I과 II에 금속이온몰비($Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+}$)가 6 : 1 : 1인 샘플과 8 : 1 : 1인 샘플의 자기적 성질의 변화를 정리하여 나타내었다. Table I에 나타난 바와 같이 보자력은 열처리온도

Table I. Magnetic properties of powders calcined at different temperatures of $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 6 : 1 : 1$ metal ion mole fraction.

	Co ₂ Y 1000 °C	Co ₂ Y 1050 °C	Co ₂ Y 1100 °C	Co ₂ Y 1150 °C	Co ₂ Y 1200 °C	Co ₂ Y 1250 °C
M_s (emu/g)	28.4	27	25.4	26.3	26.5	27
M_r/M_s	0.35	0.34	0.31	0.25	0.24	0.19
H_c (Oe)	1620	234	201	137	143	120

Table II. Magnetic properties of powders calcined at different temperatures of $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 8 : 1 : 1$ metal ion mole fraction.

	Co ₂ Y 900 °C	Co ₂ Y 1000 °C	Co ₂ Y 1100 °C	Co ₂ Y 1200 °C
M_s (emu/g)	46	39	38.6	39.1
M_r/M_s	0.51	0.46	0.40	0.14
H_c (Oe)	2040	1180	621	129

Table III. Magnetic properties of powders calcined at 1200 °C. The corresponding metal ion mole fractions are indicated in the parentheses.

	Co ₂ Y (6 : 1 : 1)	Co ₂ Y (8 : 1 : 1)
M_s (emu/g)	26.5	39.1
M_r/M_s	0.24	0.14
H_c (Oe)	143	129

증가에 따라 계속 감소하였고 포화자화는 1100 °C 이상에서 열처리온도 증가에 따라 증가하였다. Table II에서 900 °C에

서 열처리한 분말의 포화자화가 높게 나타난 것(46 emu/g)은 Y-type으로 상전이하지 않은 M-type 바리움 페라이트 때문인 것으로 여겨진다. Table III에는 1200 °C에서 열처리한 샘플의 자기적 성질을 비교하여 나타내었다.

Fig. 8과 9에 금속이온몰비(Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺)가 각각 6:1:1과 8:1:1인 분말의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. 1000 °C에서 열처리한 분말의 이미지를 비교해 보았을 때 6:1:1의 분말은 입자의 크기가 균일하지 못하고 판상으로 성장한 입자들 주위에 반응이 진행 중인 분

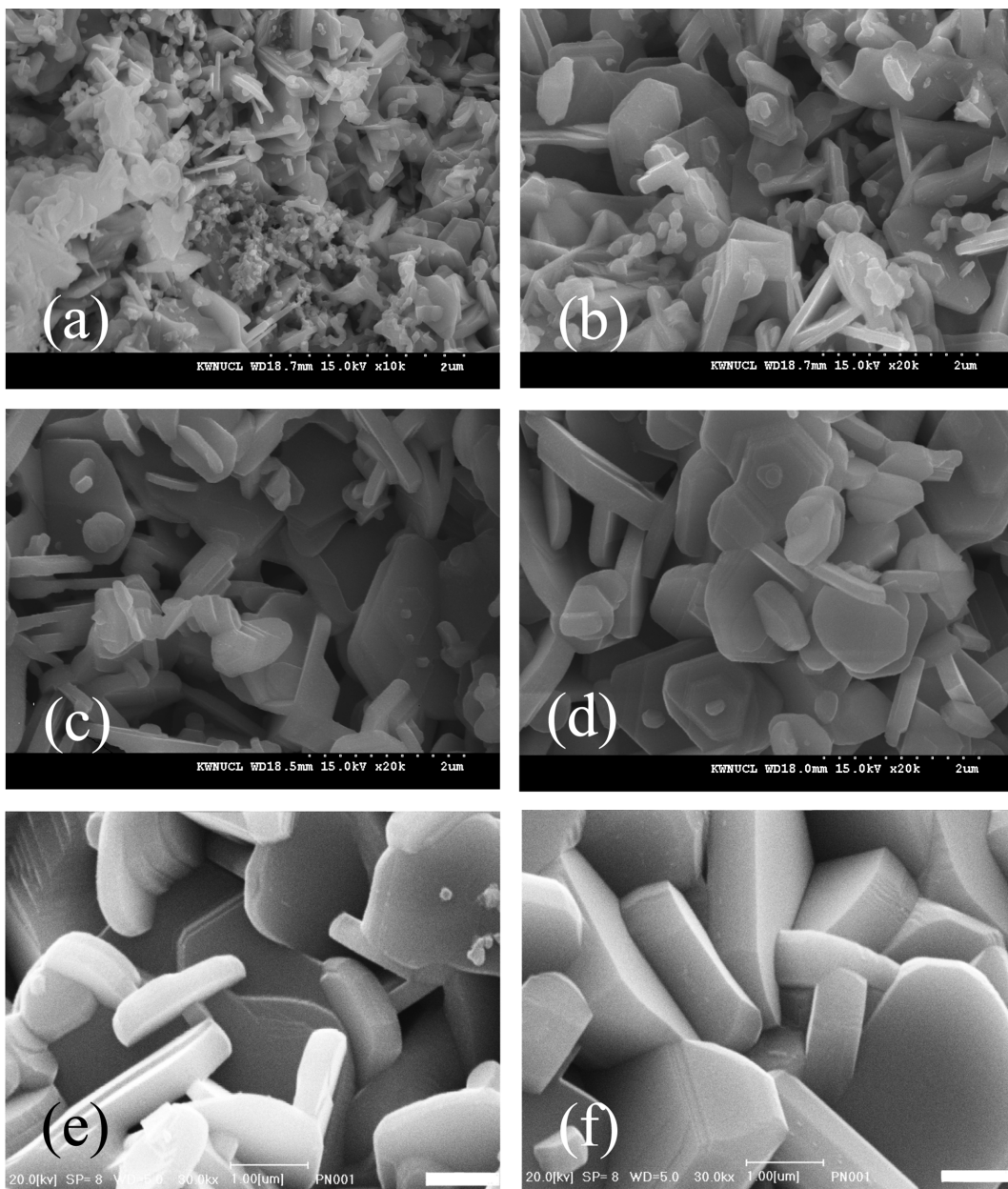


Fig. 8. SEM images of powders calcined at (a) 1000 °C, (b) 1050 °C, (c) 1100 °C, (d) 1150 °C, (e) 1200 °C, and (f) 1250 °C of Fe³⁺:Ba²⁺:Co²⁺ = 6 : 1 : 1 metal ion mole fraction.

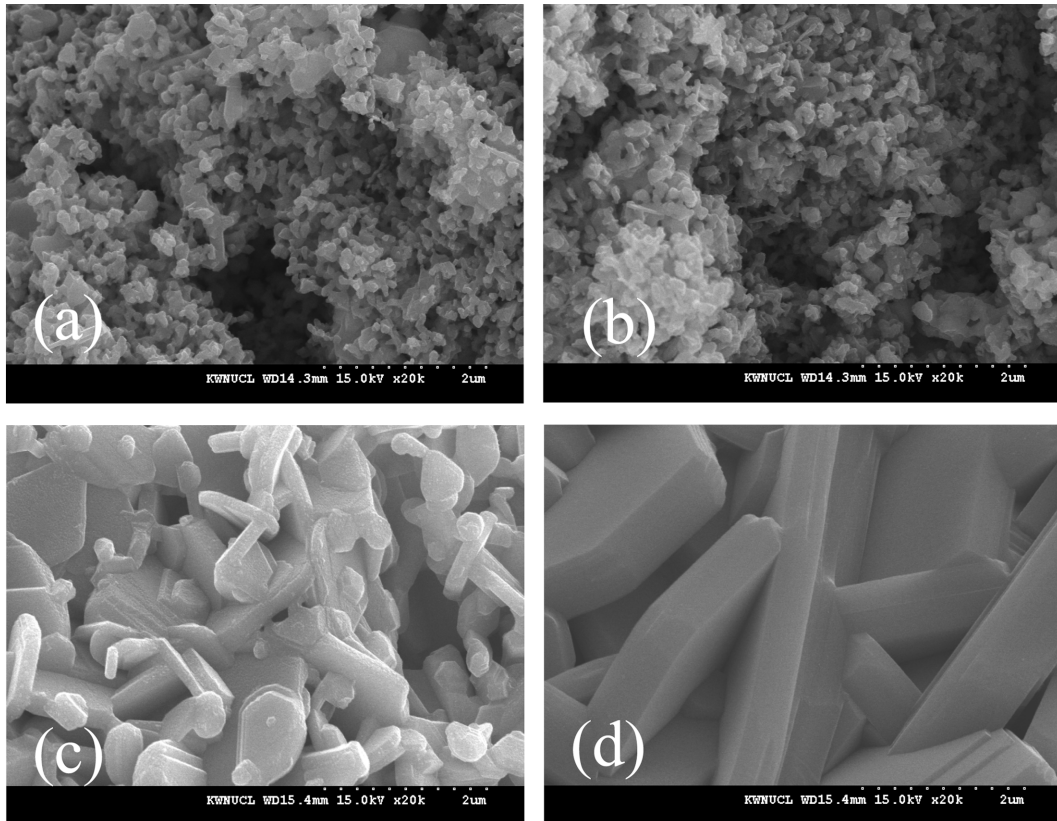


Fig. 9. SEM images of powders calcined at (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, and (d) 1200 °C of $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 8 : 1 : 1$ metal ion mole fraction.

말 형태의 입자들이 존재하는 것을 알 수 있다. 1050 °C에서 열처리한 분말의 형상은 육각판상의 페라이트가 생성되었음을 보여주고 있으며 XRD pattern 분석결과와 일치한다. 8 : 1 : 1의 분말은 대체로 균일한 크기의 입자들로 나타나고 있으며 반응온도가 증가함에 따라 두 조성 모두 판상으로 성장하는 것을 알 수 있으며 열처리 온도의 상승에 따라 입자의 크기가 점점 증가하였다.

IV. 결 론

Y-type 바리움 페라이트 [$Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$]의 결정구조와 자기적 성질에 영향을 미치는 금속이온몰비 ($Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 6 : 1 : 1, 8 : 1 : 1, 6 : 1.5 : 1, 6 : 1 : 1.5, 6 : 1.5 : 1.5$)와 열처리 조건을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Y-type 바리움 페라이트의 기본 금속이온몰비인 $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 6 : 1 : 1$ 에서 가장 잘 발달된 판상조직의 분말을 얻었고 하소온도 1050 °C에서 단일상이 생성되었다.
- 2) 금속이온몰비가 $Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 8 : 1 : 1$ 일 때 높은 포화자화 값과 낮은 보자력이 얻어졌다.
- 3) 기본 금속이온몰비 ($Fe^{3+} : Ba^{2+} : Co^{2+} = 6 : 1 : 1$)로 합성한

분말들을 열처리하였을 때 보자력은 열처리온도 증가에 따라 계속 감소하였고, 포화자화는 1100 °C 이상에서 열처리온도 증가에 따라 증가하였다.

- 4) 몰비의 변화에 관계없이 열처리 온도가 증가하면 입자의 크기도 증가하였다.

참고문헌

- [1] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, **246**, 140 (2002).
- [2] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue, and L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, **264**, 44 (2003).
- [3] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *Mater. Lett.*, **57**, 807 (2002).
- [4] N. Chand Pramanik, T. Fujii, M. Nakanishi, J. Takada, and S. Seok, *Mater. Lett.*, **60**, 2718 (2006).
- [5] H. Hsiang and R. Yao, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 1 (2007).
- [6] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**[2], 318 (2005).
- [7] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, B. Li, and L. Li, *J. Electroceram.*, **21**, 349 (2008).
- [8] D. Lisjak and M. Drogenik, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3681 (2006).
- [9] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, **250**, 364 (2002).

Effects of Metal Ion Mole Ratio and Calcination Temperatures on Magnetic Properties and Microstructure of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Powders Synthesized by Solid State Reaction

Kwang Muk Cho and In Tak Nam*

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

(Received 9 October 2009, Received in final form 9 November 2009, Accepted 12 November 2009)

Y-type barium ferrite $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ was synthesized by a solid state reaction method. Effects of metal ion mole ratio and calcination temperatures on magnetic properties and microstructures of the synthesized powders were investigated. Phase analysis and microstructure observation were performed with a XRD (X-ray diffractometer) and a FESEM (field effect scanning electron microscope), respectively. Magnetic properties of the powders were measured with a VSM (vibrating sample magnetometer). Single phase Y-type was synthesized when metal ion mole fraction $\text{Fe}^{3+} : \text{Ba}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ was 6 : 1 : 1 and calcination temperature was 1050 °C. High saturation magnetization value of 39.1 emu/g was obtained when metal ion mole fraction $\text{Fe}^{3+} : \text{Ba}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ was 8 : 1 : 1 and calcination temperature was 1200 °C.

Keywords : Y-type barium ferrite, solid state reaction, metal ion mole fraction