ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 24(1), 1-10 (2014) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2014.24.1.001

Co_2Z-type Barium Hexaferrite의 합성방법에 따른 결정구조 및 자기적 특성

백인승
EMW(주) 소재 소자 연구소, 서울시 금천구 가산동 459-24, 153-803

남인탁*
강원대학교 나노응용공학과, 강원 춘천시 효자동 강원대학길1, 200-701

(2013년 11월 29일 받음, 2014년 2월 7일 최종수정본 받음, 2014년 2월 10일 게재확정)

Co_2Z-type hexaferrite 시편을 다양한 합성법을 이용하여 제조하였다. 수열합성법을 이용하여 M-type, Co_2Y-type, Co_2Z-type을 제조하였으며, 제조된 M-type과 Co_2Y-type을 출발물질로 하여 고상반응법(ball milling)과 수열합성법(hydrothermal)으로 Co_2Z-type을 제조하였다. 제조된 시편의 결정구조와 미세구조 자기적 성질은 XRD, FESEM, VSM, impedance analyzer를 이용하여 조사하였다. M-type과 Co_2Y-type은 단일상의 결정구조를 얻을 수 있었다. 여러 합성법 중에 M+Y ball milling, M+Y hydrothermal에서 제조한 시편이 Co_2Z-type hexaferrite의 단일상과 대체로 일치하는 것을 알 수 있었으며, Co_2Z-type의 모든 시편들은 이론적인 포화 자화값(50 emu/g)과 비슷한 값을 나타내었다. 소결한 시편들의 투자율은 시약을 precusor로 하여 제조한 Co_2Z-type의 투자율이 가장 높았으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 투자율은 낮아졌다. 다른 합성법에서는 열처리 온도에 따른 변화가 거의 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : M-type hexaferrite, Co_2Y-type hexaferrite, Co_2Z-type hexaferrite, hydrothermal, ball milling

I. 서 론

최근 정보통신 기술의 발전으로 휴대폰, PMP(Portable Multimedia Player), 태블릿PC(Tablet PC)와 같은 휴대용 전자기기의 사용이 증가되면서 MLCI(multi-layer chip inductors)나 MLCB(multi-layer chip beads)와 같이 고주파 대역에서 사용될 수 있는 연자성 칩소자에 대한 요구가 증대되고 있다. 페라이트는 화학적 안정성 및 양산성이 우수하고 자기적 성질의 제어가 용이하여 변환기코어, 고효율 필터, 반도체 등과 같은 과학적 산업적으로 광범위하게 사용되는 자성재료로 알려져 있다[1]. 페라이트는 크게 $M^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$(M^{2+}=Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} 등)의 스피넬형 페라이트, $M^{2+}Fe^{3+}{}_{12}O_{19}$($M^{2+}$= Ba^{2+}, Sr^{2+} 등)의 마그네토플럼바이트형, $R^{3+}{}_3Fe^{3+}{}_5O_{12}$($R^{3+}$=Sm 이하의 4f 이온)의 가네트형으로 나뉜다. 가네트형과 스피넬형 페라이트로 제작된 소자는 작동주파수 범위가 수백 MHz로 제한되어 있으나 마그네토플럼바이트형(hexagonal) 구조와 동일한 결정구조를 갖는 barium hexaferrite는 수 GHz 영역에서 사용이 가능하여 고주파 대역에서 사용될 수 있는 연자성 칩 소자로서 많은 연구가 진행되고 있다[2, 3]. Barium hexaferrite는 화학 조성에 따라 M-type($BaFe_{12}O_{19}$), Y-type ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), W-type($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$), Z-type ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$) 등이 있으며(Me_2: Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 등의 금속이온) 각각의 특성에 따라 여러 가지 용도로 사용되고 있다. 이러한 barium hexaferrite 중에서 magneto-dielectric 재료로서 널리 쓰이고 있는 Z-type hexaferrite($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$)는 높은 초기투자율과 포화자화 그리고 수 MHz ~ 수 GHz 주파수 범위에서 강자성공명 주파수를 나타내는 연자성 ferrite이다[4-6]. Z-type hexaferrite는 이러한 특성을 이용하여 자성반도체, 전자 차폐재, 1~2 GHz 주파수 범위에서 microwave device나 mini-antenna로 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다[7-10]. 이번 연구에서는 GHz 영역에서 우수한 자기적 특성을 갖는 Z-type hexaferrite에 Co를 치환하여 Co_2Z-type hexaferrite($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$)에 관한 연구를 수행하였다. Z-type hexaferrite는 사용 목적에 따라 고상반응법, 공침합성법, 유리결정화법, 졸겔법 등 다양한 합성방법이 연구되고 있으며 이러한 합성방법에 따라 생성온도, 입자크기 및 형태, 물성 등이 크게 다르다[11-18]. 일반적으로 단일상의 Co_2Z는 형성시키기 어렵다고 알려져 있다. 따라서 단일상의 Co_2Z-type hexaferrite를 생성하기 위해 이번 연구에서는 비교적 간단한 공정과 결정성이 우수하고 입자 크기의 분포가 우수한 수열합성법을 기본 합성법으로 하여 다양한 mechanism을 적용하여 제조하였다. Z-type hexaferrite는 M-type과 Y-type의 topotactic reaction에 의해 형성된다고 알려져 있다[19]. 이를

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author:
Tel: +82-33-250-6263, e-mail: itnam@kangwon.ac.kr

바탕으로 M-type hexaferrite와 Y-type hexaferrite를 수열합성법으로 합성하였다. 합성된 M-type과 Y-type을 출발물질로 하여 이를 수열합성법과 고상반응법을 이용하여 Co_2Z-type hexaferrite를 합성하였다. 또한 시약을 출발물질로 하여 수열합성법을 이용하여 Co_2Z-type을 제조하였으며, 이를 M-type과 Y-type을 이용하여 제조한 Co_2Z-type과 비교하였다. 이번 연구에서는 단일상의 Co_2Z-type hexaferrite를 형성하기 위해 다양한 합성방법을 적용하여 이에 따른 결정구조 및 자기적 성질에 관하여 조사하였다.

II. 실험방법

1. Barium hexaferrites 제조

Barium hexaferrites(M-type, Co_2Y-type Co_2Z-type)를 수열합성법을 이용하여 제조하였다. 먼저 M-type hexaferrite ($BaFe_{12}O_{19}$)의 출발 물질은 $Ba(NO_3)_2$(sigma, 99.9 %), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(sigma, 99.0 %)를 사용하였으며 Fe^{3+} : Ba^{2+}의 몰 비를 12.8 : 1.6으로 하여 혼합하였다. 이번 연구에서는 Fe^{3+} : Ba^{2+}의 몰 비를 12.8 : 1.6으로 하였는데, M-type 제조시에 화학양론적인 양보다 과량의 Ba^{2+}를 첨가해야 M-type이 생성되는 비양론적인 반응이라고 알려져 있기 때문이다. 혼합된 시료는 D.I water 300 ml에 용해시킨 후 3몰의 NaOH 용액 200 ml를 첨가하여 autoclave chamber에서 200 ºC의 온도에서 5시간 동안 교반하였다. 이를 통해 얻어진 침전물을 filter paper를 통해 여과시키고 oven에서 6시간 동안 100 ºC로 건조한 후 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 열처리는 tube furnace에서 산소분위기에서 진행하였고 열처리 유지 온도는 650 ºC에서 900 ºC, 유지시간은 2시간, 승온 속도는 분당 5 ºC/min로 하였으며 열처리가 끝난 후 노냉하였다. 열처리 후 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. Co_2Y-type hexaferrite($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$)는 M-type의 제조방법과 같은 수열합성법으로 제조하였으며 출발 물질은 $Ba(NO_3)_2$(sigma, 99.9 %), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(sigma, 99.0 %), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(sigma, 99.0 %)를 사용하여 조성비에 따라 혼합하였다. 5몰의 NaOH 용액 200 ml를 첨가하였으며 열처리 유지온도는 950 ºC에서 1250 ºC, 유지시간은 6시간, 승온 속도는 5 ºC/min로 하였으며 열처리가 끝난 후 노냉하였다. Co_2Z-type hexaferrite도 마찬가지로 수열합성법으로 제조하였으며 출발 물질과 NaOH 용액 첨가는 Co_2Y-type과 같으며 Co_2Z-type($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$)의 조성비에 따라 혼합하였다. 열처리 유지온도는 1200 ºC에서 1300 ºC, 유지시간은 3시간, 승온 속도는 5 ºC/min로 하였으며 열처리가 끝난 후 노냉하였다. 또한 같은 방법으로 M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 열처리를 진행하지 않았다.

2. M-type과 Co_2Y-type으로 Co_2Z-type 제조

제조한 M-type과 Co_2Y-type의 결정구조와 자기적 성질을 분석하여 M-type은 열처리를 하지 않은 것과 850 ºC로 2시간 동안 열처리한 시료와 Co_2Y-type은 열처리를 하지 않은 것과 1200 ºC에서 6시간 동안 열처리 한 시료를 각각 출발물질로 하여 이를 수열합성법과 고상반응법을 이용하여 제조하였다.

1) 수열합성법(Hydrothermal)에 의한 분말 합성

수열합성법으로 제조한 M-type hexaferrite와 Y-type hexaferrite를 출발물질로 이용하였으며 1 : 1의 몰 비로 혼합하였다. 혼합된 시료는 D.I water 300 ml에 용해시킨 후 autoclave chamber에서 200 ºC의 온도에서 5시간 동안 교반하였다. 이를 통해 얻어진 침전물을 filter paper를 통해 여과시키고 oven에서 6시간 동안 100 ºC로 건조한 후 마노유발을 이용하여 분쇄하였다. 열처리는 tube furnace에서 산소분위기에서 진행하며 열처리 유지 온도는 1200 ºC에서 1300 ºC, 유지시간은 3시간, 승온 속도는 5 ºC/min로 하였으며 열처리가 끝난 후 노냉하였다. 열처리 후 마노유발을 이용하여 분쇄하였다.

2) 고상반응법(Ball milling)에 의한 분말 합성

수열합성법으로 제조한 M-type hexaferrite와 Y-type hexaferrite를 출발물질로 이용하였으며 1 : 1의 몰 비로 혼합하여 고상반응법으로 제조하였다. Ball mill 장비는 planetary 장비를 이용하였으며 ball milling시 용기와 볼은 지르코니아를 이용하였고, 2 mm와 5 mm의 볼을 혼합하여 사용하였다. 볼과 시편의 중량비는 10 : 1로 하여 2시간 동안 200 rpm으로 ball milling하였다.

실험을 통해 얻은 Co_2Z-type hexaferrite 시편을 press를 이용하여 성형하였다. 금형 몰드는 외경 20 mm, 내경 10 mm를 이용하였고 polyvinyl alcohol을 3 wt%를 혼합한 후 시료를 몰드에 충전하여 3 ton/cm^{2}의 압력으로 toroidal형의 샘플로 성형하였다. 성형이 끝난 Co_2Z-type hexaferrite를 소결하였으며, 소결온도는 1200 ºC, 유지시간은 2시간, 승온 속도는 5 ºC/min로 하였으며 열처리 후 노냉하였다. 소결은 box furnace에서 실시하였다. 제조된 시편의 결정구조를 분석하기 위해 Philips사의 X'pert PRO X선회절분석기(XRD)를 이용하여 조사하였고 2θ 값은 10~80º의 범위에서 측정하였다. 미세구조는 HITACHI(S-4300)사의 전계방사형 주사전자현미경(FESEM)을 이용하였다. 자기적 특성은 Lake Shore(7300)사의 진동시료형 자력계(VSM)으로 최대 13 kOe의 자장을 인가하여 포화자화와 보자력을 측정하였다 성형 후 소결을 마친 toroidal형 시편의 투자율은 Agilent사의 Impedance Analyzer (E4991A)를 이용하여 측정하였다. 분말 합성 공정에 대한 실험 과정은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

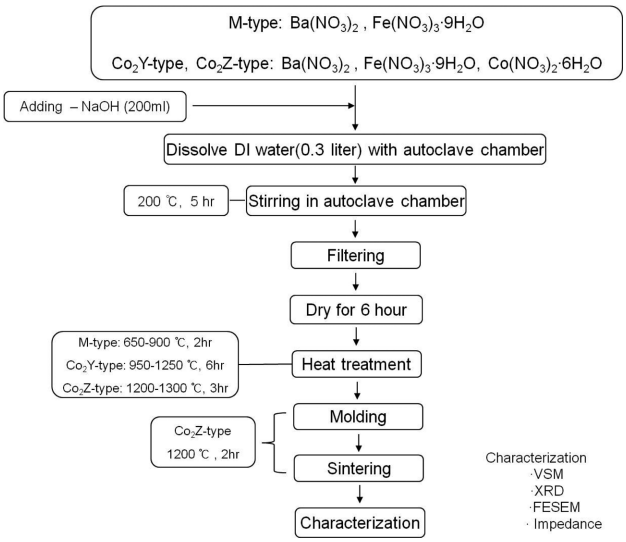

Fig. 1. Experimental procedure of preparation of barium hexaferrites.

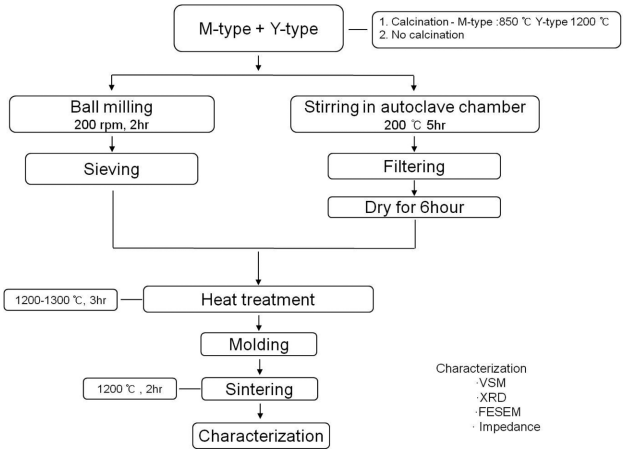

Fig. 2. Experimental procedure of preparation of Co_2Z-type hexaferrite.

III. 실험 결과 및 고찰

1. M-type hexaferrite와 Co_2Y-type hexaferrite

수열합성법으로 제조된 M-type hexaferrite(M-type)와 Co_2Y-type hexaferrite(Co_2Y-type) 시편의 결정상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 Fe^{3+} : Ba^{2+}의 몰 비가 12.8 : 1.6이며 650~900 ºC로 산소분위기에서 열처리한 M-type 시편의 XRD패턴으로 650 ºC에서 열처리한 시편은 FeO, Fe_2O_3 peak와 비정질상이 같이 존재하였으며 700 ºC에서 열처리한 시편은 Fe_2O_3 peak가 나타났다. 750 ºC 이상에서 열처리한 시편들은 비교적 균일하게 단일상의 M-type peak이 형성되는 것을 알 수 있으며 900 ºC에서 열처리한 시편은 $BaFe_2O_4$ peak이 나타나는 것을 확인할 수 있다. M-type은 기존의 세라믹 합성법으로도 비교적 쉽게 합성되는 것으로 알려져 있

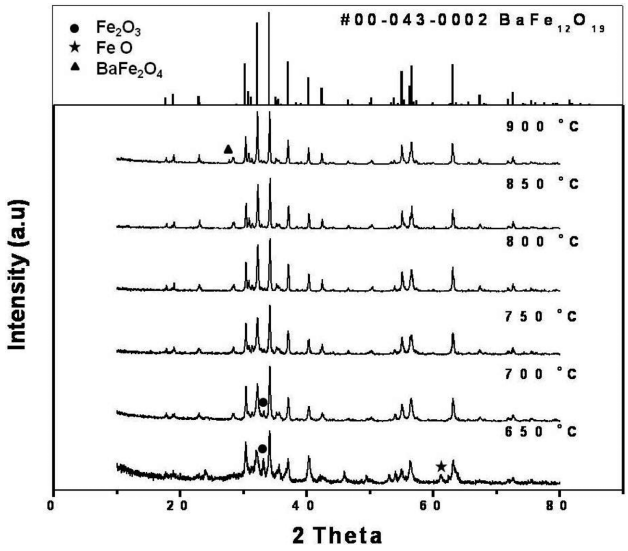

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of M-type hexaferrite powders calcined at different temperatures.

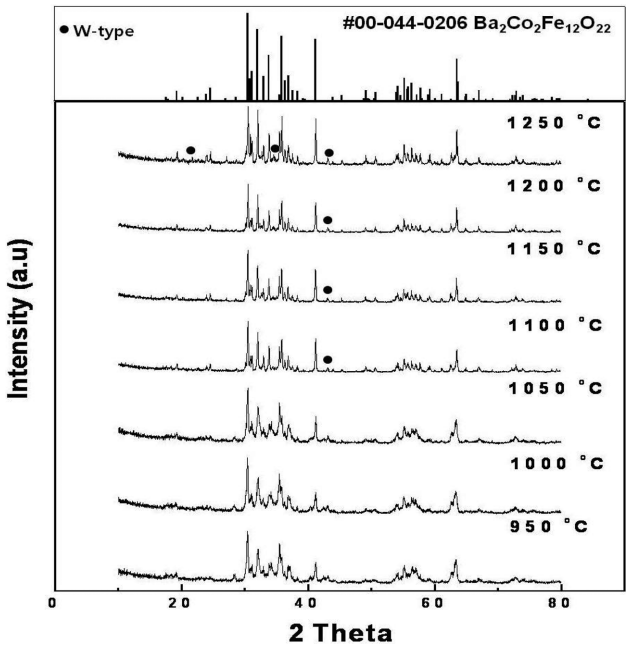

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Co_2Y-type hexaferrite powders calcined at different temperatures.

다. 공침법으로 제조할 때에는 단일상이 800 ºC에서 생성되기 시작하는데 수열합성법으로 합성한 결과는 이보다 낮은 온도인 700 ºC에서부터 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 공침법으로 합성시에는 열처리 중에 중간생성물인 α-Fe_2O_3가 생성되지만 수열합성법으로 제조시, 열처리 전에 중간생성물인 α-Fe_2O_3가 이미 생성되어 있기 때문에 낮은 열처리 온도에서 단일상의 M-type peak가 생성되는 것이라고 판단된다. Fig. 4는 950~1250 ºC로 산소분위기에서 열처리한 Co_2Y-type

시편의 XRD 패턴으로 950~1050 °C에서 열처리한 시편은 비정질상이 존재하고 열처리온도가 증가함에 따라 비정질상이 감소하는 것을 알 수 있다. 1100 °C 이상에서 열처리한 시편들은 비교적 균일하게 단일상의 Y-type peak이 형성되지만 소량의 W-type peak도 나타나는 것을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 peak intensity가 높아지고 폭이 좁아져 결정성이 높은 상태를 확인할 수 있으며 1250 °C에서는 w-type peak이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 W-type의 생성 온도가 Y-type의 생성온도보다 더 높은 온도에서 생성되기 때문이라고 판단된다.

Fig. 5는 제조된 M-type과 Co_2Y-type 시편의 자기적 특성을 알아보기 위해 VSM을 이용하여 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 비교적 단일상의 M-type을 형성하고 있는 650 °C 보다 높은 온도에서는 열처리 온도가 증가할수록 자화값이 증가하고 보자력 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 입자의 형태가 성장하면 자벽이 이동이 쉽게 일어나기 때문에 보자력을 저해하게 되는데, 열처리 온도가 증가할수록 결정성이 높아지며 입자 크기의 조대화로 인한 결과로 판단된다. Fig. 5(b)는 열처리 온도가 증가 할수록 보자력 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 M-type과 같이 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하기 때문이다. 포화 자화값은 1100 °C 이상에서 열처리한 시편에서 Co_2Y-type의 이론적인 포화 자화값(34 emu/g)과 근사한 값을 나타내었으며 1250 °C에서는 상대적으로 높은 포화 자화값을 확인할 수 있으며 이는 XRD분석 결과에서와 같이 W-type 상이 증가하기 때문이라고 판단된다.

Fig. 6은 XRD와 VSM 분석 결과를 토대로 하여 우수한 결정구조와 자기적 성질을 나타내는 열처리 온도에서의 M-type과 Co_2Y-type 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 표면형상을 나타낸 것이다. M-type은 850 °C, Co_2Y-type은 1200 °C에서 열처리한 시편으로, 대체적으로 판상을 나타내며 열처리 온도가 높은 Co_2Y-type의 입자가 더

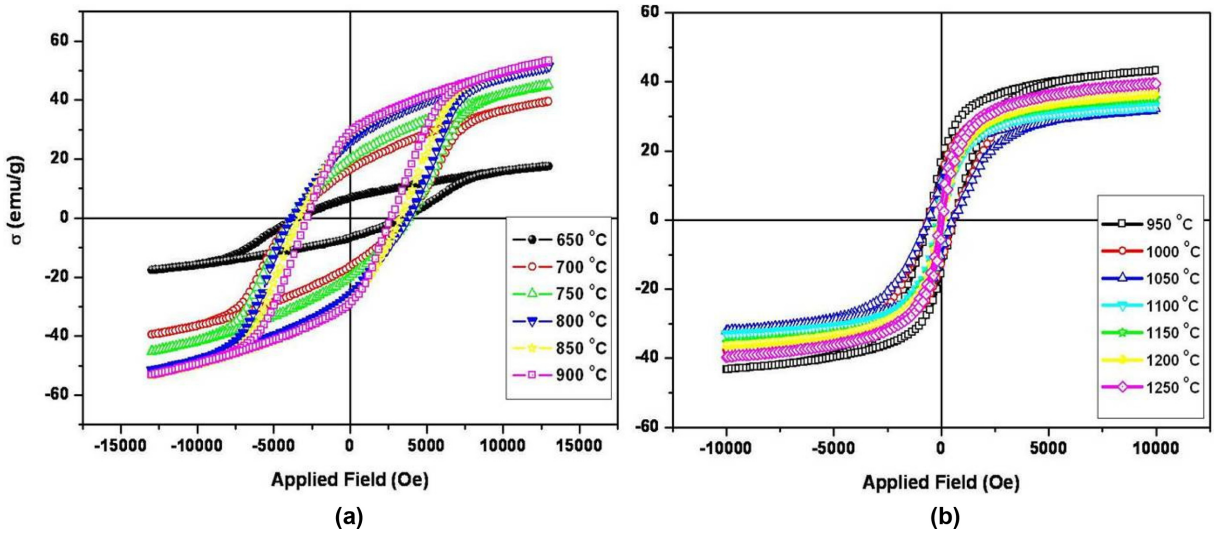

Fig. 5. (Color online) Hysteresis curves of hexaferrite powders calcined at different temperatures. (a) M-type (b) Co_2Y-type.

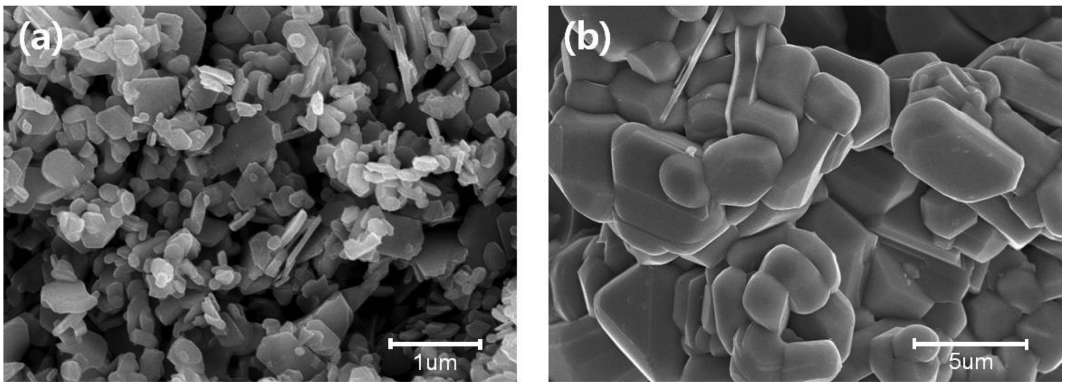

Fig. 6. FE-SEM micrographs of hexaferrite powders. (a) M-type (b) Co_2Y-type.

큰 것을 확인할 수 있다.

2. Co_2Z-type hexaferrite

수열합성법으로 제조한 M-type과 Co_2Y-type을 출발물질로 하여 수열합성법과 고상반응법을 이용하여 Co_2Z-type을 제조하였다. 출발물질로 사용된 M-type과 Co_2Y-type은 앞서 분석한 결정구조와 자기적 특성을 토대로 가장 우수한 hexaferrite 결정구조와 높은 자기적 특성을 나타내는 시편을 이용하였다. M-type은 850 °C에서 열처리한 시편을, Y-type은 1200 °C에서 열처리한 시편을 사용하였다. 또한 앞서 분석한 M-type, Co_2Y-type과 같이 시약을 출발물질로 하여 수열합성법으로 Co_2Z-type을 제조하여 합성방법에 따른 결정구조와 자기적 성질 및 미세구조를 관찰하였다. 합성방법에 따른 Co_2Z-type의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD회절 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다. Fig. 7은 산소분위기에서 1200 °C로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 XRD 패턴으로 합성방법에 따라 조금씩 차이는 있지만 대부분의 XRD 패턴에서 약간의 비정질상이 나타났으며 M-type과 Y-type의 peak를 확인할 수 있다. M850+Y1200 ball milling(M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 850 °C와 1200 °C 각각 열처리한 hexaferrite를 출발물질로 하여 고상반응법으로 제조한 시편)이 M850+Y1200 hydrothermal(M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 850 °C와 1200 °C 각각 열처리한 hexaferrite를 출발물질로 하여 다시 수열합성법으로 제조한 시편)보다 M+Y ball milling(M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 열처리하지 않은 각각의 hexaferrite를 출발물질로 하여 고상반응법으로 제조한 시편), M+Y hydrothermal(M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 열처리하지 않은 각각의 hexaferrite를 출발물질로 하여 수열합성법으로 제조한 시편)이 Co_2Z-type 단일상에 더 가까웠으며 M-type과 Y-type peak도 적게 나타난 것을 알 수 있다. 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type은 M-type 보다는 주로 Y-type peak이 존재함을 확인할 수 있다. Fig. 8은 산소분위기에서 1250 °C로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 XRD 패턴으로 1200 °C에서 열처리한 시편보다 대체적으로 M-type과 Y-type의 peak이 적게 나타났으며 W-type peak이 다수 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 비정질상과 Z-type peak의 intensity가 낮아지는 것을 확인할 수 있고 1200 °C에서 열처리한 시편과 같이 M850+Y1200 ball

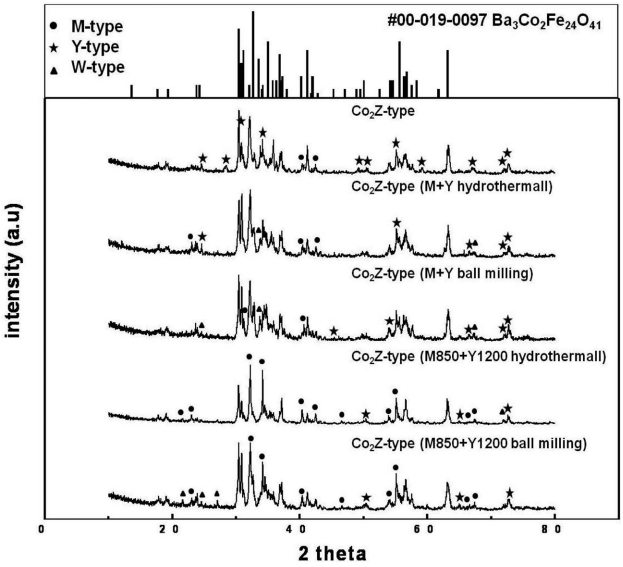

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Co_2Z-type hexaferrite powders synthesized at different route (calcination temperature: 1200 °C).

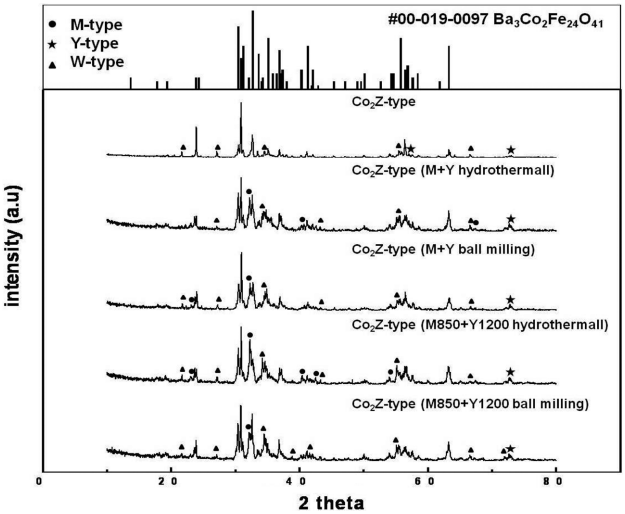

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Co_2Z-type powders synthesized at different route. (calcination temperature: 1250 °C).

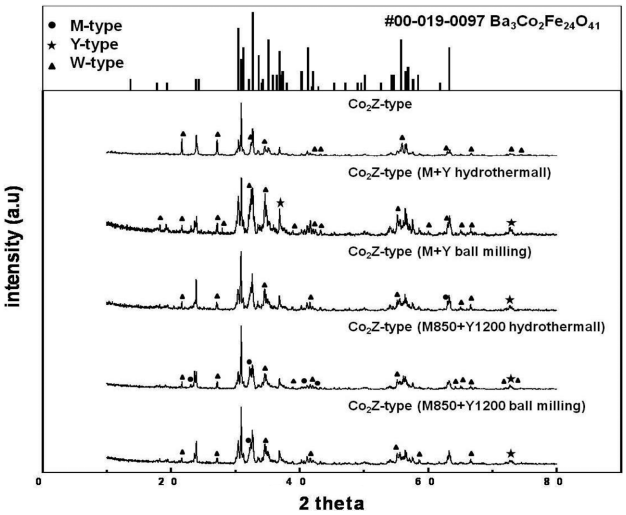

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Co_2Z-type powders synthesized at different route. (calcination temperature: 1300 °C).

milling, M850+Y1200 hydrothermal로 제조한 시편 보다 M+Y ball milling, M+Y hydrothermal로 제조한 시편에서 Co_2Z-type 단일상에 더 근접한 것을 확인할 수 있다. 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type은 Y-type이 대부분 W-type으로 전이된 것을 알 수 있다. Fig. 9는 산소분위기에서 1300 ºC로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 XRD 패턴으로 합성방법에 상관없이 Z-type peak을 제외한 peak은 대부분 W-type peak으로 전이된 것을 알 수 있으며 특정 peak의 intensity만 높아진 것을 확인할 수 있다. XRD 분석 결과 대체적으로 M+Y ball milling, M+Y hydrothermal 시편이 Co_2Z-type 단일상과 비교적 가장 일치하는 것을 알 수 있으며 모든 시편들은 열처리 온도가 증가함에 따라 M-type과 Y-type peak이 W-type peak으로 전이되는 것을 알 수 있다. 이것은 분석한 1250 ºC 이상에서 열처리를 하게 되면 W-type 상이 생성되기 때문이라고 판단된다. 또한 M850+Y1200 ball milling, M850+Y1200 hydrothermal 시편 보다 M+Y ball milling, M+Y hydrothermal 시편이 Co_2Z-type 단일상과 비교적 일치하는 것도 M-type과 Co_2Y-type을 수열합성법으로 제조한 후 각각 850 ºC와 1200 ºC에서 열처리를 진행한 것이 결과적으로 Co_2Z-type을 제조함에 있어서 2차 열처리를 실시하게 되는데, 이러한 2차 열처리 때문에 W-type 상의 전이가 활발히 이루어진 것이라고 판단된다.

Fig. 10은 합성방법에 따른 Co_2Z-type 입자 형상 변화를 관찰하기 위하여 FESEM을 이용하여 표면형상을 나타낸 것이다. 산소분위기에서 1200 ºC로 3시간 동안 열처리를 한 시편들을 관찰하였으며 비교적 육각 판상의 형태를 확인할 수 있었으나, Fig. 10(a)에서는 판상으로 성장하지 못한 bulk 형태의 입자들도 소량 확인할 수 있다. 또한 Fig. 10(d), (e)에서는 다른 합성법으로 제조한 시편들 보다 비교적 입자의 크기가 균일한 육각 판상의 형태를 확인할 수 있었다. 합성방법에 따른 Co_2Z-type 시편의 자기적 특성을 알아보기 위해 VSM을 이용하여 열처리 온도에 따른 자기이력곡선의 변화를 나타내었으며 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)는 산소 분위기에서 1200 ºC로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 자기 이력곡선으로써 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type은 다른 시편들 보다 가장 낮은 포화자화 값을 확인할 수 있으며 보자력 값은 대부분 100 Oe 이상으로 나타났으나 M+Y ball milling 시편은 75 Oe로 가장 연자성 페라이트에 가까운 특성을 나타냈다. Fig. 11(b)는 산소분위기에서 1250 ºC로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 자기 이력곡선으로 M850+Y1200 hydrothermal 시편을 제외하고 100 Oe 이하의 보자력 값으로 연자성 페라이트의 특성을 나타냈으며 포화자화 값은 1200 ºC에서 열처리한 시편들 보다 높은 값을 나타냈다. Fig. 11(c)는 산소분위기에서 1300 ºC로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type의 자기 이력곡선으로 분석한 모든 시편들이 연자성 페라이트의 특성을 나타냈으며 1250 ºC에서 열처리한 시편 보다 보자력 값은 감소하였으나 포화자화 값은 큰 변화가 없었다. VSM 분석결과 모든 시편들은 대체적으로 이론적인 포화 자화 값(50 emu/g)과 비슷한 값을 나타내었으며, 열처리 온도가 증가할수록 포화 자화 값이 증가하고 보자력 값은 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type과 M850+Y1200 hydrothermal,

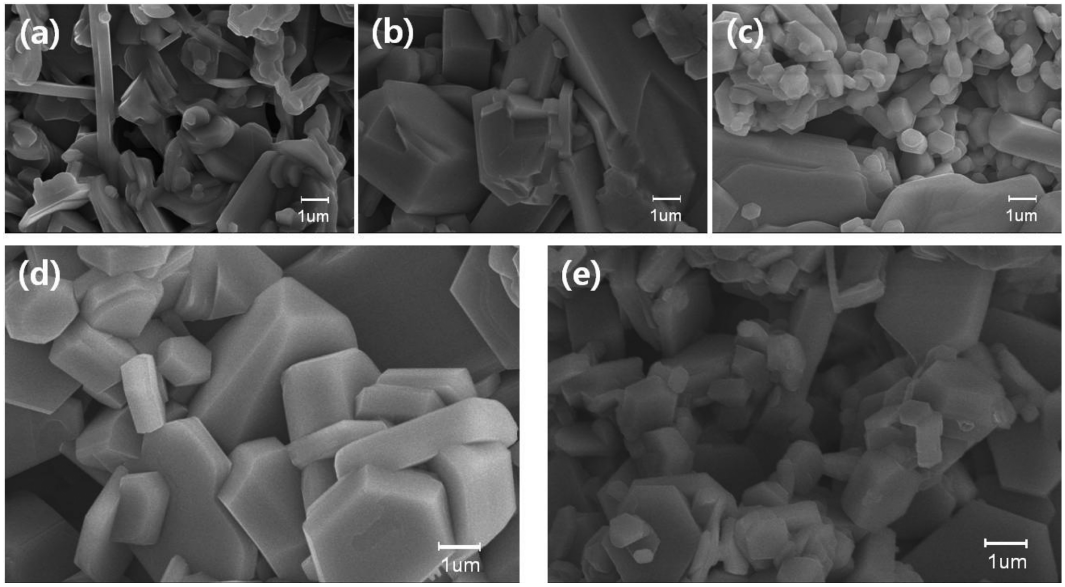

Fig. 10. FESEM micrographs of Co_2Z-type powders synthesized at different route (calcination temperature: 1200 ºC). (a) Co_2Z-type (b) Co_2Z-type (M+Y hydrothermall) (c) Co_2Z-type (M+Y ball milling) (d) Co_2Z-type (M850+Y1200 hydrothermall) (e) Co_2Z-type (M850+Y1200 ball milling).

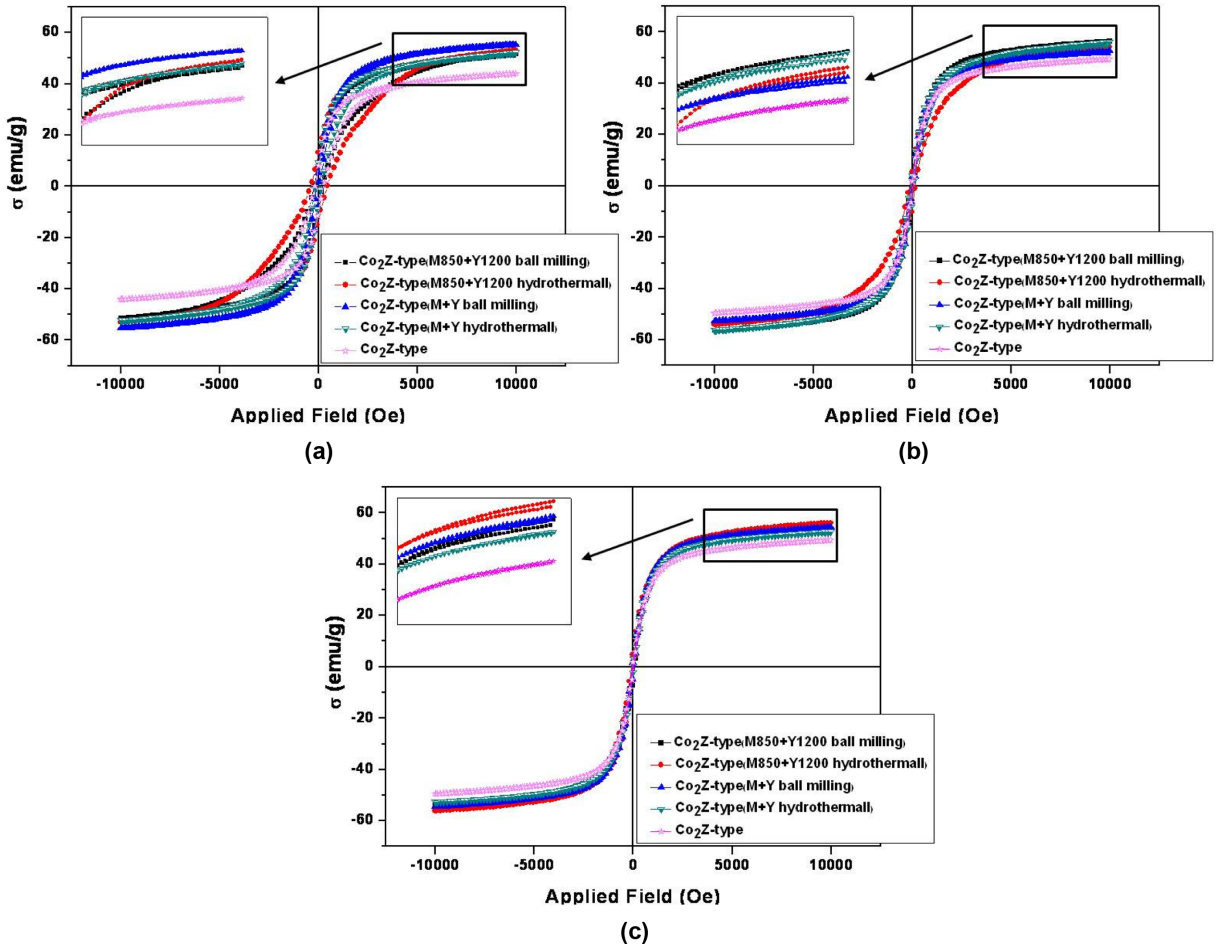

Fig. 11. (Color online) Hysteresis curves of Co_2Z-type hexaferrite powders calcined at different temperatures; (a) 1200 °C, (b) 1250 °C, (c) 1300 °C.

Table I. Magnetic properties of Co_2Z-type hexaferrite powders at different synthesis route (H_{max} = 10 kOe).

		Co_2Z-type	Co_2Z-type (M850+Y1200 ball milling)	Co_2Z-type (M850+Y1200hydrothermal)	Co_2Z-type (M+Y ball milling)	Co_2Z-type (M+Y hydrothermal)
1200 °C	σ (emu/g)	44.1	51.6	53.1	55.3	52.3
	Hc (oe)	223.7	207.2	420	75.9	148.4
1250 °C	σ (emu/g)	49.4	56.3	54	52.6	56.1
	Hc (oe)	40.75	74.12	139.5	59.1	86.9
1300 °C	σ (emu/g)	49.5	54	56	54.4	52.6
	Hc (oe)	30.32	49.12	69.6	41.2	35.4

M+Y hydrothermal 보다 M850+Y1200 ball milling과 M+Y ball milling으로 제조한 시편들이 즉 M-type과 Y-type을 수열합성법으로 제조 후 혼합하여 수열합성 하는 것 보다 고상반응법으로 제조하는 것이 보자력 값이 작은 것을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 합성방법이 M-type과 Y-type의 topotactic reaction이 더 수월하게 이뤄지는 것이라고 판단된다. 또한 이러한 보자력 값의 변화는 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type과 M850+Y1200 hydrothermal, M+Y hydrothermal로 제조한 시편은 1250 °C 이상의 열처리 온도에서 Co_2Z-type 단일상에 근접하는 것으로 판단되며, M850+Y1200 ball milling과 M+Y ball milling으로 제조한 시편은 이보다 낮은 1200 °C의 온도에서도 Co_2Z-type 단일상에 근접하는 것으로 판단된다. Table I에는 VSM으로 분석한 Co_2Z-type hexaferrite의 자기적 성질을 정리하여 나타내었다. 합성방법에 따른 Co_2Z-type을 toroidal로 성형한 후 공기중에서 1200 °C로 2시간 동안 소결한 시편을 impedance analyzer를 이용하여 열처리 온도에 따른 복소투자율의 변화를 측정하였으며 이를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12(a)는 산소분위기에

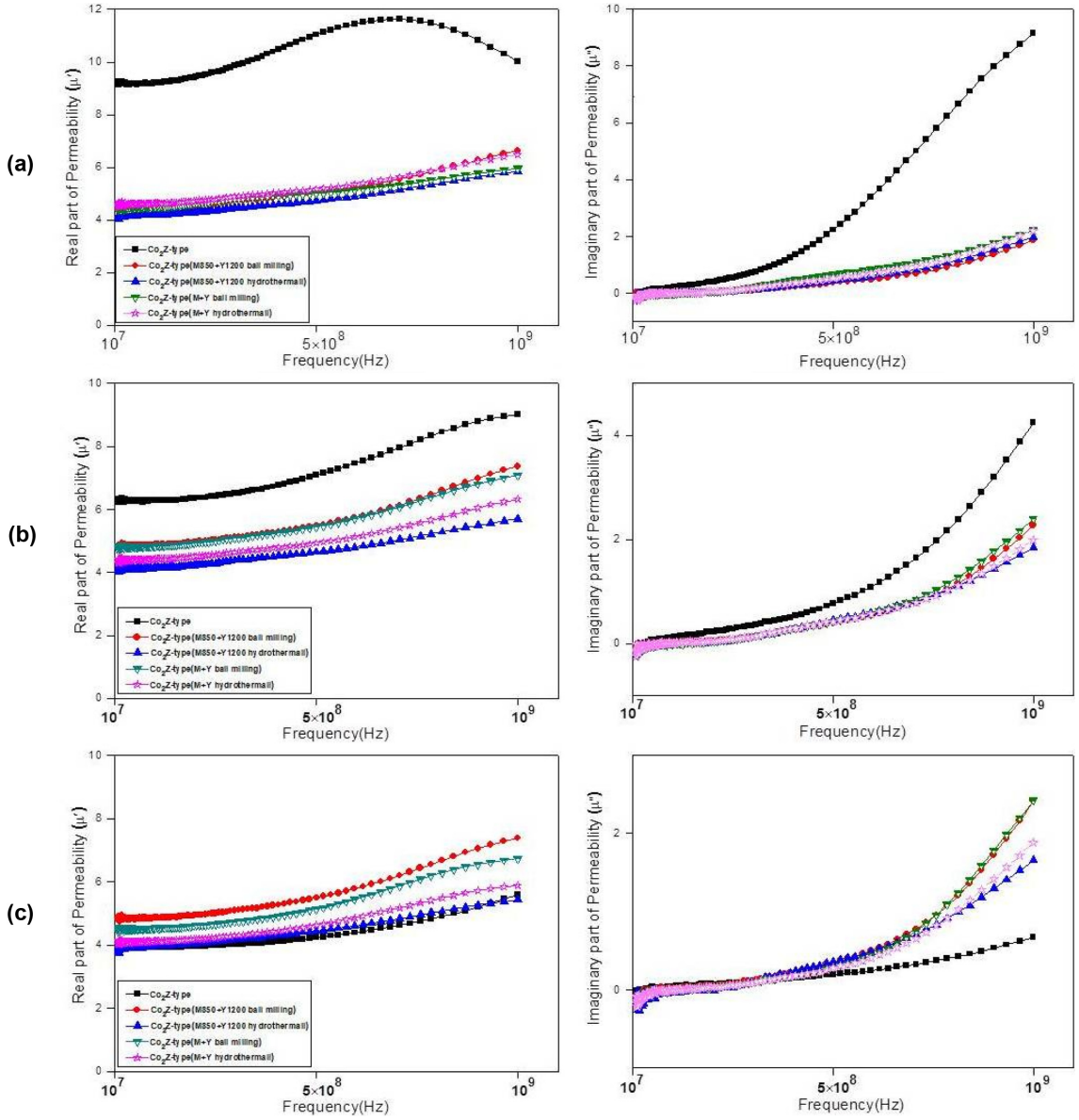

Fig. 12. (Color online) Frequency dependencies of complex permeability of Co_2Z-type hexaferrite powders calcined at different temperatures; (a) 1200 °C, (b) 1250 °C, (c) 1300 °C.

1200 °C로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type으로, 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type은 다른 합성법으로 제조한 시편들과 비교하여 복소투자율의 μ′(실수항)과 μ″(허수항)이 모두 높은 값을 나타냈으며 주파수가 증가함에 따라 μ′(실수항)이 증가하다가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. M-type과 Y-type을 혼합하여 제조한 파우더는 전반적으로 복소투자율이 낮고 주파수가 증가함에 따라 μ′(실수항)이 미세하게 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 12(b)는 산소분위기에서 1250 °C로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type으로써, 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type의 복소투자율이 다른 합성법으로 제조한 시편들보다 높은 값을 나타내었지만 1200 °C에서 열처리한 시편과는 다르게 주파수가 증가함에 따라 μ′(실수항)이 감소하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이것은 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type 시편도 열처리 온도가 증가하면 다른 합성법으로 제조한 시편들처럼 공진주파수가 1 GHz 이상에서 나타난다는 것을 알 수 있다. Fig. 12(C)는 산소분위기에서 1300 °C로 3시간 동안 열처리한 Co_2Z-type으로써, 전반적으로 비슷한 복소투자율 특성을 나타내며 Fig. 12(b)에서와 같이 주파수가 증가함에 따라 μ′(실수항)이 소폭으로 증가하고 μ″(허수항)도 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라서 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type 시편의 복소투자율이 낮아지는 것을 확인할

수 있다. 주파수 특성 분석결과 열처리 온도가 증가할수록 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type 시편은 복소투자율이 낮아지며 공진주파수가 더 높은 주파수대역으로 변하는 것을 알 수 있다. M-type과 Y-type을 혼합하여 제조한 Co_2Z-type 시편은 열처리 온도에 따른 변화가 거의 나타나지 않았으며, 수열합성법으로 제조한 것 보다 고상반응법을 이용하여 제조한 시편들이 복소투자율 특성이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 VSM 결과에서처럼 M850+Y1200 ball milling과 M+Y ball milling으로 제조한 시편이 이외의 합성방법으로 제조한 시편 보다 낮은 열처리 온도에서 Co_2Z-type 단일상에 근접하는 것이라고 판단된다.

IV. 결 론

단일상의 Co_2Z-type hexaferrite를 제조하기 위해 다양한 합성방법을 적용하여 이에 따른 결정구조 및 자기적 성질에 관하여 조사하였다. M-type hexaferrite와 Co_2Y-type hexaferrite를 수열합성법으로 합성한 후 M-type과 Co_2Y-type을 출발물질로 하여 이를 수열합성법과 고상반응법을 이용하여 Co_2Z-type를 제조하였으며, 시약을 출발물질로 하여 수열합성법을 이용하여 Co_2Z-type를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

수열합성법로 제조한 M-type과 Co_2Y-type hexaferrite는 결정성이 뛰어난 단일상을 합성할 수 있었으며 기존의 세라믹 공정보다 낮은 온도에서 단일상이 생성되는 것을 알 수 있었으며 열처리 온도가 각각 800 °C와 1100 °C 이상에서 우수한 자기적 특성을 확인할 수 있었으며 미세구조 분석 결과 대체적으로 판상의 형태를 확인할 수 있었다. 다양한 합성방법으로 Co_2Z-type hexaferrite를 제조하였으며 결정구조는 대체적으로 M+Y ball milling, M+Y hydrothermal에서 제조한 시편이 Co_2Z-type hexaferrite의 단일상에 근접하는 것을 알 수 있었으며, 모든 시편들은 열처리 온도가 증가함에 따라 M-type과 Y-type peak이 W-type peak으로 전이되는 것을 알 수 있었다. 자기적 성질에 있어서는 모든 시편들이 대체적으로 이론적인 포화 자화 값(50 emu/g)과 비슷한 값을 나타내었으며, 열처리 온도가 증가할수록 포화 자화 값이 증가하고 보자력 값은 작아지는 것을 알 수 있었다. 또한 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type은 M-type과 Y-type을 혼합하여 제조한 시편들과 비교하여 모든 열처리 온도구간에서 낮은 포화자화 값과 보자력 값을 확인할 수 있었다. 소결한 시편들의 복소투자율은 열처리 온도가 증가할수록 시약을 출발물질로 하여 제조한 Co_2Z-type 시편의 투자율은 낮아졌으며 주파수 특성도 변하는 것을 알 수 있었으며, M-type과 Y-type을 혼합하여 제조한 시편들은 열처리 온도에 증가함에 따라서 μ′(실수항)은 변화가 크게 나타나지 않았으나, μ″(허수항)은 고주파대역으로 갈수록 값이 커지는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

[1] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, Mater. Sci. Eng. **266**, B99 (2003).

[2] T. Nakamura and K. I. Hatakeyama, IEEE. Trans. Magn. **36**, 3415 (2000).

[3] T. Nakamura, Ferrites, pp. 967-969 (2000).

[4] H. Mosallaei and K. Sarabandi, IEEE. Trans. Antenna and Propagation **52**, 1558 (2004).

[5] S. Bae, Y. K. Hong, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, A. Lyle, I. T. Nam, W. M. Seong, J. S. Kum, and S. H. Park, IEEE Trans. Mag. **45**, 2557 (2009).

[6] K. M. Cho and I. T. Nam, J. Kor. Mag. Soc. **19**, 12 (2009).

[7] P. Lubiz and F. J. Rachford, J. Appl. Phys. **91**, 7613 (2002).

[8] X. Wang, L. Li, S. Su, and Z. Gui, J. Amer. Cerm. Soc. **88**, 478 (2005).

[9] V. R. Caffarena and T. Ogsawara, J. Meta. Nano. Mater. **20-21**, 705 (2004).

[10] H. Zhang, L. Li, J. BaO, Z. Yue, and Z. Gui, J. Mater. Sci. **11**, 619 (2000).

[11] S. Kračunovska and J. Töpfer, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 1370 (2008).

[12] H. Zhang, L. Li, Z. Yue, Z. Ma, and Z. Gui, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 149 (2001).

[13] Z. W. Li, L. Chen, C. K. Ong, and Z. Yang, J. Mater. Sci. **40**, 719 (2005).

[14] M. Aoyama, J. Temuujin, M. Senna, T. Masuko, C. Ando, and H. Kishi, J. Electroceram. **17**, 61 (2006).

[15] S. Bae, Y. K. Hong, J. J. Lee, J. Jalli, G. S. Abo, A. Lyle, W. M. Seong, and J. S. Kum, J. Apply. Phys. **105**, 7 (2009).

[16] D. W. Hahn and Y. H. Han, J. Mater. Chem. and Phys. **95**, 248 (2006).

[17] H. I. Hsiang and R. Q. Yao, J. Magn. Magn. Mater. **307**, 273 (2006).

[18] T. Nakagawa, M. Yuya, T. Tachibana, Y. Takada, H. Nitani, S. Emura, and T. A. Yamamoto, J. Magn. Magn. Mater. **288**, 366 (2005).

[19] R. C. Pullar and A. K. Bhattacharya, J. Mater. Resea. Bull. **36** 1531 (2001).

Structure and Magnetic Properties on Synthesis Route of Co_2Z-type Barium Hexaferrite

In Seung Baek
Materials Device Laboratory, EMW, Seoul 153-803, Korea

In Tak Nam*
Department of Nano Applied Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received 29 November 2013, Received in final form 7 February 2014, Accepted 10 February 2014)

Co_2Z-type barium ferrites ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) were synthesized using variation method. First, M-type, Co_2Y-type and Co_2Z-type synthesized by hydrothermal method. Second, M- and Y-type precursors for synthesis of Co_2Z hexaferrite by hydrothermal and ball milling method. the morphology, structure and magnetic properties of the barium ferrite particles were characterized using XRD, FESEM, VSM, impedance. As a result, Single phase of M-type and Co_2Y-type were obtained. Manufactured powders of M+Y ball milling, M+Y hydrothermal were similar to single phase of Co_2Z-type hexaferrite, all powders were obtained theoretical magnetization (50 emu/g). The largest initial permeability were obtained Co_2Z hexaferrite synthesized by reagent precusor, With increasing calcination temperature was lowered the initial permeability. In another synthesis didn't almost that little change could be found.

Keywords : M-type hexaferrite, Co_2Y-type hexaferrite, Co_2Z-type hexaferrite, hydrothermal, ball milling