

Mössbauer 분광 분석에 의한 $Ba_2(Co, Zn)_2Fe_{12}O_{22}$ 내의 이온 분포 연구

최상준 · 권순주

포항공과대학교 재료과

경북 포항시 효자동 산31, 790-784

(1996년 2월 8일 받음, 1996년 5월 4일 최종수정본 받음)

Y형 육방정 산화철($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$: Me=천이금속)은 천이금속으로 Co와 Zn가 포함된 경우 양호한 고주파 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서, 결정 구조 내에 이들의 분포 상태를 파악하는 것이 중요하다. 본 논문에서는 엄밀한 성분 분석, X-선 회절 분석, 자기 특성 분석을 통하여 확인된 Co_2Y 와 $Co_{1.6}Zn_{0.4}Y$ 시료에 대한 Mössbauer 분광 분석 결과로부터 다음과 같은 결론을 제시하였다. (1) Co는 주로 육방정 산화철의 S-block에 위치한 4배위 자리 ($6c_{IV}$)와 S-, T-block 경계의 6배위자리(18hVI)에 들어간다. (2) Co의 일부를 Zn으로 치환하여도, Fe의 분포에는 큰 영향을 미치지 않는다.

I. 서 론

Y형 육방정 산화철은 고주파용 소자로 이용 가능성이 있어 관심의 대상이 되는 재료이다[1-4]. 한편 물질의 고주파 특성은 근본적으로 유전적 특성(permittivity)과 자기적 특성(permeability)에 의해 좌우됨은 잘 알려진 사실이다. 본 연구의 대상이 되는 육방정 산화철은 두 가지 성질 중 자기적 특성을 이용하는 경우에 해당된다. 적절한 자기적 특성을 얻기 위하여는 일반적으로 자성 이온인 Fe를 다른 천이 금속 이온(Co, Ni, Zn, 등)으로 치환한다. 천이 금속이 치환된 Y형 육방정 산화철의 화학식은 $(Ba, Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me: 천이 금속)이며, Me_2Y 로 줄여서 표시한다. 특히 관심의 대상이 되는 치환 원소는 Co와 Zn이다.

이 재료의 자기적 성질을 이해하기 위하여는 천이 금속 이온들이 결정구조 내에 어떻게 분포되어 있는가를 정확히 파악하여야 함은 지극히 당연하다. 그러나 아직 자성에 영향을 미치는 천이 금속원소의 분포가 정확히 알려져 있지는 않다. 그 근본적인 원인은 (1) 육방정 산화철의 결정구조 자체가 매우 복잡하며, (2)이 정보를 정확히 알아낼 수 있는 실험 방법에 한계성이 있기 때문이다. 일반적으로 적용될 수 있는 실험 방법은 X-선 회절 분석, 중성자 회절 분석, 그리고 Mössbauer 분광 분석이다.

결정구조 분석에는 X-선 회절 분석법이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 일반적으로 이용되는 $MoK\alpha$, $CuK\alpha$ 등의 파장에 대하여 Fe, Co, Ni, 등 인접 원소들간의 산란 효과(scattering factor)가 유사하여 상호 구분이 어렵다. 즉, 천이 원소들의 분포를 측정하는 데에는 무리가 따른다. 그러나 Zn이 치환되는 경우에는 그 차이가 어느 정도 구분이 가능하여, Zn_2Y 의 구조분석에는 X-선

회절분석법을 이용된 경우가 많다[5, 6, 7].

이러한 어려움은 중성자 회절법을 이용하면 어느 정도 극복되어 질 수 있다. 이는 중성자에 대한 자기 천이 금속 원소들의 산란 효과가 상호 많은 차이를 보이기 때문이다. Collomb 등은 중성자 회절법을 이용하여, 본 논문의 연구 대상인 Co_2Y 의 이온분 포를 연구한 바 있다[8]. 그러나 다른 실험 방법을 이용하여 이들의 결과를 보완 증명하지 않는 한 전적인 신뢰에는 위험이 따른다.

한편 ^{57}Co Mössbauer 분광 분석은 철 원자만을 감지하는 방법으로 철원자 주변의 국부적 구조를 정성적으로 알아내는 데에는 매우 유리하다. 그러나, 실험 결과의 이론적 해석이 X-선 회절법에 비하여 복잡하고, 모호한 점이 있기 때문에, 다른 실험법과 상호 보완적으로 사용되어야 정량적인 결과를 얻을 수 있다. 이제까지 Co_2Y 의 구조를 Mössbauer 분광 분석으로 연구한 결과들[9, 10]은 이들의 스펙트럼 형태가 서로 다를 뿐 아니라, X-선 회절 분석 등 보완 실험 결과가 제시되지 않아 시료 상태의 확인이 불가능하고, 해석 방법에도 재료의 복잡한 결정구조(2절 Y형 육방정 산화철의 결정구조 참조)를 고려하지 않는 등, 석연치 못한 점이 있다.

본 연구에서는 X-선 분석에 의해 정확한 Y-형 육방정 구조를 지닌 것으로 확인된 시료에 대하여 Mössbauer 분광 분석을 행하였다. 또한 X-선 분석 결과 및 보고된 자료를 분석의 초기 치로 활용함으로써, 보다 신뢰성 있는 결과를 얻고자 하였다.

II. Y형 육방정 산화철의 결정구조

Y형 육방정 산화철 결정의 기본 골격은 큰 이온 반경을

지닌 바륨(혹은 스트론튬)과 산소 이온들이 육방정 조밀 충전 구조로 되어있다. 이온 반경이 작은 철 등의 철이 금속원소는 이러한 기본 골격 내의 침입형 자리에 위치한다[1, 11].

Fig. 1은 육방정의 c축에 평행한 단면의 원자 배열을 보인 것이다. 결정의 기본 구조는 스피넬 구조와 거의 동일한 S-block과 반경이 큰 양이온을 포함하는 T-block이 적층된 구조이다. 단위 세포에는 ST의 기본 적층이 120도 회전 하면서 3회 반복되어 나타난다. 즉, 단위 세포의 구조는 ST(ST)'(ST)"로 표시된다. Fig. 1에 자성 이온이 분포 되는 6종류의 침입형 자리를 함께 보였다. S-block내에는 산소 6배위자리(6a_{VI})와 4배위자리(6c_{IV})가 각각 1종류, T-block내에는 6배위 자리가 2종류(3b_{VI}, 6c_{VI}), 4배위 자리가 1종류(6c_{IV}*) 있으며, S-block과 T-block의 경계에 6배위 자리가 1종류(18h_{VI}) 있다.

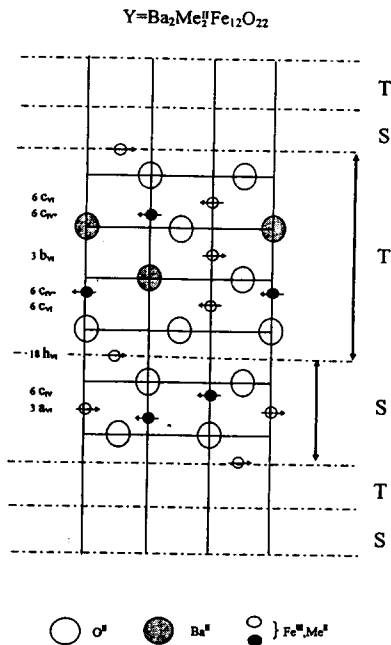


Fig. 1. Position of ions on a plane parallel to the c-axis of Y-type hexagonal structure. Large cations and oxygen ions make the skeleton hexagonal network. There are 6 interstitial sites for the small cations. The basic construction blocks are S-, and T-block. They repeat three times (120° rotation at each time) to make a unit cell, i. e. ST(ST)'(ST)".

III. 시 료

시료는 공침법으로 제조하였다[5, 12]. 이는 일반적 고

상 반응법에 비하여, 보다 균질하고, 정확한 상을 얻기에 유리하다고 판단되었기 때문이다. FeCl₂·4H₂O, CoCl₂·2H₂O와 BaCl₂·2H₂O를 이용하여 Fe²⁺ : Co²⁺ : Ba²⁺의 몰 비가 목적 조성이 되도록 수용액을 만든 다음, H₂O₂가 포함되어 있는 NaOH용액과 혼합하여, 급격한 산화(Fe²⁺ → Fe³⁺)를 수반한 공침 반응을 유도하였다. 공침물은 에탄올로 충분히 세척한 후, 건조되었다. 건조된 분말을 1000 °C에서 10시간 열처리함으로써 Co₂Y를 형성시켰다. 열처리된 분말을 X-선 분말 회절 실험과 Mössbauer 분광 분석 시료로 적합하게 마노 유발에서 약간 분쇄 시켰다.

정확한 Y형 육방정 산화철이 제조되었음은 다음 여러 사실로부터 확인하였다. 첫째, 시료를 원자 흡광 분석법과 적정법으로 분석한 결과 목표 조성과 일치하였다. 둘째, 분말 X-선 회절 무늬의 Rietveld 분석에 의하여 시료가 Y-형 육방정 산화철 단일상으로 되어있음을 확인하고, 결정구조에 대한 자료를 보고한바 있다[13, 14]. 셋째, 제조된 산화철의 상온 포화자화 값은 26.6 emu/g, 큐리 온도는 322 °C였으며, 이러한 값들은 기존에 발표된 자료들과 잘 일치하는 것이다[15].

IV. Mössbauer 분광 분석

4. 1 스펙트럼 측정

방사선원은 Rh matrix에 포함된 ⁵⁷Co를 이용하였으며, 방사선원의 등가속운동을 위하여 독일의 Wissenschaftliche Elektronik GmbH[16]의 MA-260형 선형 모터를 이용하였다. 한편 방사량은 Kr 비례 계수기로 측정하고, 스펙트럼은 EG&G사의 MCS(Multichannel Scaler) board를 PC에 장착하여 받아들였다.

측정된 스펙트럼의 분석에는 독일 Fast Comtec사[17]의 프로그램인 PC-Mos II가 이용되었다. 이 분석 프로그램은 Marquardt-Levenberg 방법에 의한 비선형 최소 자승법을 기본적 접근 방법으로 채택하고 있다.

4. 2 스펙트럼의 해석

물리적 의미가 있는 만족스러운 결과를 얻기 위하여는, 구조에 대한 적절한 예측을 바탕으로 스펙트럼 분석이 수행되어야 한다. 따라서, 다음과 같은 전략에 의해 스펙트럼을 분석하였다.

부분 스펙트럼의 수

이미 언급하였듯이 Y형 육방정 산화철 내에 자성 이온이 분포할 수 있는 자리는 6종류이다. 따라서, 측정된 스

펙트럼은 6개의 부분 스펙트럼으로 해석되어야 타당하다. 또한 각 자리에 분포된 자성 이온은 ferrimagnetic 상태로 정렬 되어 있으므로, 모든 부분 스펙트럼들은 자기 2중 극자 분열에 의한 sextet로 해석되어야 한다. 결국 본 분석은 측정된 스펙트럼을 6개의 sextets로 분해하는 것이다.

초미세 자기장

이미 언급하였듯이 S-block 부분 구조에서 이온들의 주변 환경은 코발트 스피넬 페라이트와 매우 유사하다. 코발트 스피넬 페라이트의 경우, 80 K에서의 실험 결과 [18]에 의하면 초미세 자기장은 4배위 자리에서 49 Tesla, 6배위 자리에서 52 Tesla이며, 철 스피넬 페라이트(마그네타이트)의 경우에는 280 K에서 4배위 자리는 46 Tesla, 6배위 자리는 43 Tesla를 경험한다. 신형섭 등 [13]의 연구 결과에 의하면, Y형 육방정 산화철의 S-block내 6배위 자리인 18h_{VI}와 3a_{VI}는 스피넬 산화철에서 산소 6배위 자리와 거의 동일한 주변 환경을 지닌다. 따라서, 이들 18h_{VI}와 3a_{VI}의 초미세 자기장은 매우 근접할 것이 분명하다. 단, 이들의 보고 내용 중 육방정 산화철의 (0001)면간 거리는 스피넬 구조의 (111)면간 거리보다 멀고, (0001)면내에서의 자성 이온간 거리는 스피넬 (111)면내의 이온간 거리보다 짧아진다는 사실이 고려되어야 한다.

각 자리의 초미세 자기장 크기를 비교함에 있어 이온 주변의 자기장에 의한 Fermi interaction효과[19]가 신중히 고려되어야 한다. 왜냐하면 초미세 자기장의 다른 두 원인인, 이온 자신의 d-궤도 전자 운동에 의한 스핀 쌍극자, 궤도 쌍극자 효과[19]는 6개의 자리간 차이가 거의 없을 것이기 때문이다. 어떤 이온의 핵에 Fermi interaction을 일으키는 자기장은 주변의 자성 이온 배치 상태에 따라 결정된다. Fig. 2는 주변에 있는 한 개의 자성 이온(i)의 자기 모멘트(m_i)에 의해 원점에 있는 이온(O)에 작용하는 자기장을 도식적으로 나타낸 것이다. 자기장의 크기는 거리(l_i)의 세제곱에 반비례하고, 이온의 자기 모멘트 기준 축(x)과 자기장을 발생하는 이온으로부터 이를 감지하는 이온에 이르는 직선의 사이 각 θ에 의해 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$H_i \propto (-1)^n \frac{m_i}{l_i^3} \cos(2\theta_i)$$

여기에서, n의 값은 i 이온의 spin이 up인 경우는 0, down인 경우는 -1이다. 따라서 원점에 있는 이온에 작용하는 자기장은 $H_{ext} = \sum_i H_i$ 가 될 것이며, 단순히 분석

의 초기치를 구하기 위하여는 최인접 자성 이온에 대한 합산만으로 충분하다고 판단된다.

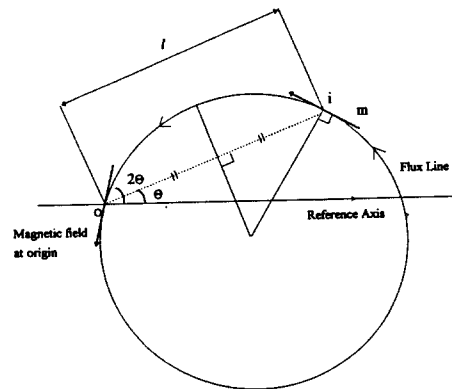


Fig. 2. Magnetic field at the origin(O) due to the magnetic moment(m_i) of a neighboring ion(i). The field strength is proportional to the inverse of triple of the distance(l_i), and to cos2θ_i

이상의 내용을 고려하면 초미세 자기장에 대하여, 다음과 같은 사항들이 예측 가능하다. S-block내 6배위자리 (18h_{VI}와 3a_{VI})에 대한 초미세 자기장의 초기치는 45 Tesla가 적절하다. 한편 6개 위치에 대한 초미세자기장의 크기는

$$18h_{VI} \approx 3a_{VI} > 6c_{VI} \approx 6c_{IV} > 6c_{IV}^* > 3b_{VI}$$

순서로 나타날 것임이 예측된다.

스펙트럼 면적

6개 위치에 대한 부분 스펙트럼들의 면적 분율은 각 위치에 존재하는 철의 양을 나타낸다. 의미 있는 분석 결과를 얻기 위하여는, 각 부분 스펙트럼의 면적 분율을 적절히 예측하여야 한다. 본 연구에서는 X-선 혹은 중성자 회절 방법에 의해 제시된 철 이온 분포 자료를 기초로 초기치를 결정하였다. Collomb 등[8]의 자료를 분석 연구한 이상걸[12]의 논문에 의하면, 이온 분포는 Table I에 보인 바와 같다. 이 표에 나타난 철의 분율을 각 위치에 대한 부분 스펙트럼의 면적 분율의 초기치로 설정함이 타당하다.

스펙트럼 면적 분율로부터 이온 분포 분율을 엄밀하게 분석하기 위하여는 각 위치에 따른 되튀김없는 확률[20]에 대한 고려가 있어야 한다. 그러나, 일반적으로 스피넬

페라이트의 경우 6배위 자리에 있는 Fe와 4배위 자리에 있는 Fe의 되튀김 없는 확률의 비는 0.94-0.97[21]이므로, 전체적 경향을 파악하는데에는 큰 영향을 미치지 않을 것이다.

Table I. Mössbauer sub-spectrum area fraction estimated from reported ion population data as the starting values for (1) Co₂Y, and (2) Co_{1.6}Zn_{0.4}Y spectrum analysis.

(1) Co₂Y

	N _{ion}	P _{Co} [†]	N _{Co} ^{††}	N _{Fe} ^{††}	exp. Area(%)
3b _{VI} (T)	0.5	0.09	0.045	0.455	7.6
6c _{IV} *(T)	1	-	-	1	16.7
6c _{VI} (T)	1	-	-	1	16.7
18h _{VI} (S-T)	3	0.20	0.6	2.4	40
6c _{IV} (S)	1	0.27	0.27	0.73	12.2
3a _{VI} (S)	0.5	0.18	0.09	0.41	6.8
total	7		1.005	5.995	100

† ref[8]

†† N_{Co} = N_{ion} × P_{Co}, N_{Fe} = N_{ion} - N_{Co}

(2) Co_{1.6}Zn_{0.4}Y

	N _{ion}	P _{Co+Zn}	N _{Co+Zn} ^{††}	N _{Fe} ^{††}	exp. Area(%)
3b _{VI} (T)	0.5	0.054	0.027	0.473	7.9
6c _{IV} *(T)	1	0.05	0.05	0.95	15.8
6c _{VI} (T)	1	-	-	1	16.7
18h _{VI} (S-T)	3	0.164	0.492	2.508	41.8
6c _{IV} (S)	1	0.354	0.354	0.646	10.8
3a _{VI} (S)	0.5	0.144	0.072	0.428	7.1
total	7		0.995	6.005	100.1

† ref[8]

†† N_{Co+Zn} = N_{ion} × P_{Co+Zn}, N_{Fe} = N_{ion} - N_{Co+Zn}

V. 결과 및 토의

Mössbauer 스펙트럼의 분석 결과를 Fig. 3과 Table II에 보였다. Fitting의 정밀성을 나타내는 χ^2 값은 두 경우 모두 3.7정도였다. 이는 측정된 스펙트럼을 얼마나 정

밀하게 모사하였는가를 보여주는 값이다. 일반적으로 이 값이 10이하이면 적절한 분석인 것으로 인정되고 있다. 따라서 본 분석 결과는 매우 정밀한 것이다. 그러나, 이 값이 분석 결과의 물리적 의미가 옳은 것인가를 나타내지는 않고 있음에 주의하여야 한다. 본 분석은 이러한 관점에서 초기치의 설정에 물리적 의미를 부여하는 신중을 기하였으며, 그 과정은 위에서 설명한바 있다.

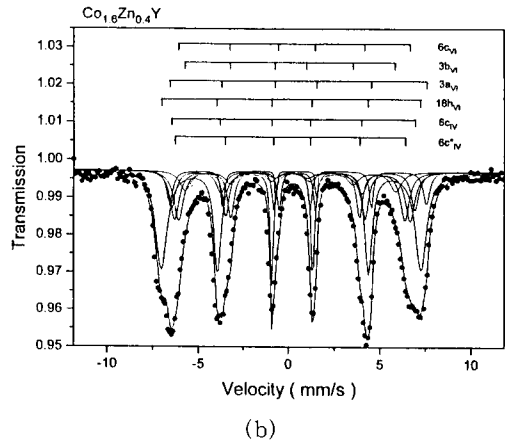
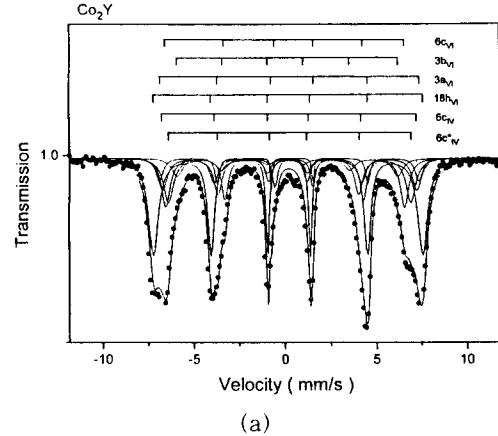


Fig. 3. 6 sextet subpeaks for each spectrum of (a) Co₂Y (b) Co_{1.6}Zn_{0.4}Y.

Table II에서 보인 본 재료의 전기 4중 극자 분열은 일반적인 입방정 스피넬 산화철이 0을 보이는 것과 달리 나타났다. 이는 육방정 산화철 내의 철 이온들 주변의 전기장이 구형 대칭의 전기장 내에 있지 않음을 의미한다. 이러한 결과는 X-선 회절 분석에 구조 해석 결과[13]와 일치하는 것이다. 즉, 육방정 산화철의 S-block은 스피넬 구조의 (111)면간 거리가 늘어나고, (111)면내의 원자간

Table II. Hyperfine parameters of Co₂Y and Co_{1.6}Zn_{0.4}Y from the spectra taken at room temperature.

	H _i (Tesla)		Q(mm/s)		δ(mm/s)††		area(%)	
	(1)†	(2)†	(1)†	(2)†	(1)†	(2)†	(1)†	(2)†
3b _{VI} (T)	37.57	35.93	0.1092	0.0803	0.1844	0.2982	7.61	7.83
6c _{IV} * (T)	41.32	39.31	0.0890	-0.1712	0.3217	0.2009	17.57	15.78
6c _{VI} (T)	40.92	39.53	-0.4907	-0.2112	0.3581	0.4768	16.91	17.11
18h _{VI} (S-T)	45.92	44.48	-0.0466	-0.0833	0.3160	0.2656	39.06	40.91
6c _{IV} (S)	43.37	41.58	0.1157	0.0933	0.3160	0.2647	12.02	10.76
3a _{VI} (S)	44.28	43.82	-0.1667	0.0473	0.3998	0.5416	6.84	7.60

† (1) Co₂Y, (2) Co_{1.6}Zn_{0.4}Y

†† relative to the isomer shift of standard α-Fe

거리는 축소되어 전기장의 변형된다.

한편 이성질체 이동(δ)은 마그네타이트인 경우 상온에서 4배위 자리가 0.3 mm/s, 6배위 자리가 0.7 mm/s 이며[22], barium ferrite에서는 자리에 불분하고 0.4-0.5 mm/s이다[10]. 이성질체 이동 값의 정밀도가 20% 정도[23]임을 감안하면, Table II에서 보인 본 재료의 이성질체 이동 값들은 보고된 값들과 일치하고 있으며, 따라서 분석이 적절하게 수행되었음을 알 수 있다.

초 미세 자기장은 18h_{VI}자리를 제외하고는 일반적으로 스핀넬의 경우보다 적게 나타나고 있다. 이는 육방정의 (0001)면내에 자성 이온이 많이 분포하고 있지 않는 한, (0001)면간 거리가 스핀넬 구조의 (111)면간 거리보다 멀어진 까닭에 나타나는 현상으로 판단된다. 한편 Co를 Zn으로 치환하게 되면 일반적으로 초미세자기장의 크기가 감소함을 보인다. 이는 자성 이온(Co)을 비자성 이온(Zn)으로 치환하였을 때, 당연히 예측되는 결과이다.

Table II의 각 부분 스펙트럼의 흡수 면적 분율로부터 구한 이온의 분포를 Table III에 보였다. Table III(1)에서 마지막 두 행은 코발트 점유율에 대한 본 분석 결과와 Collomb[8]의 중성자 회절 분석 결과를 비교한 것이다. 전체적인 분포 경향은 동일하지만, 본 연구의 결과는 특히 4배위 자리에 코발트가 많이 위치하는 것을 보여주고 있다. 반면 예전 결과에 비하여 18h_{VI}자리에는 코발트가 상대적으로 많이 존재하지 않음을 보인다.

Table III(2)는 Co_{1.6}Zn_{0.4}Y의 이온 분포를 구한 결과이다. 이 표는 부분 스펙트럼의 분율로부터 각 자리의 철 이온 수(N_{Fe})를 구한 후, 다시 코발트와 아연 이온의 수(N_{Co+Zn})를 구하고, 이미 보고된 Zn분포 내용[5]을 고려하여, 최종적으로 N_{Co}를 구하여 만들어진 것이다. 흥미로

Table III. Ion distributions calculated from the refined sub-spectrum area.

(1) Co₂Y

	N _{ion}	N _{Fe}	N _{Co}	P _{Fe}	P _{Co}	P _{Co} †
3b _{VI} (T)	0.5	0.46	0.04	0.92	0.08	0.09
6c _{IV} * (T)	1	0.95	0.05	0.95	0.05	-
6c _{VI} (T)	1	1.03	-	1	-	-
18h _{VI} (S-T)	3	2.45	0.55	0.82	0.18	0.20
6c _{IV} (S)	1	0.65	0.35	0.65	0.35	0.27
3a _{VI} (S)	0.5	0.46	0.04	0.92	0.08	0.18
Total	7	6	1.03			

† ref [8]

(2) Co_{1.6}Zn_{0.4}Y

	N _{ion}	N _{Fe}	N _{Co+Zn}	N _{Zn} †	N _{Co}
3b _{VI} (T)	0.5	0.47	0.03	-	0.03
6c _{IV} * (T)	1	0.95	0.05	-	0.05
6c _{VI} (T)	1	1.03	-	-	-
18h _{VI} (S-T)	3	2.45	0.55	-	0.55
6c _{IV} (S)	1	0.65	0.35	0.2	0.15
3a _{VI} (S)	0.5	0.46	0.04	-	0.04
total	7	6.01	1.02	0.2	0.82

† ref [24]

운 것은 Co₂Y에서의 N_{Co}코발트 분포와 Co_{1.6}Zn_{0.4}Y에서의 N_{Co+Zn}의 분포를 비교할 때 거의 차이를 발견할 수 없다는 점이다. 이는 코발트를 아연으로 치환하여도 철 이온의 분포에는 영향이 없음을 의미하는 것이다. 그러나 아연의 치환 양이 더욱 많아져도 동일한 현상을 보일 것인가에 대하여는 별도의 연구가 필요하다.

VI. 결 론

Y형 육방정 산화철에 대한 Mössbauer 분광 분석은 X-선 혹은 중성자 회절 분석 등에 의한 기초 정보 없이는 거의 불가능하다. 본 연구실에서는 엄밀한 X-선 회절 분석을 실시한 Co₂Y와 Co_{1.6}Zn_{0.4}Y 시료와 그 분석 결과를 이용하여 Mössbauer 분광 분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- (1) Co는 주로 육방정 산화철의 S-block에 위치한 4 배위 자리 ($6C_{IV}$)와 S-, T-block 경계의 6배위 자리 ($18h_{VI}$)에 들어간다.
- (2) Co의 일부를 Zn으로 치환하여도, Fe의 분포에는 큰 영향을 미치지 않는다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 교수 해외 파견 연구 계획에 의해 지원되었습니다. 또한, Mössbauer 스펙트럼 측정에 적극 협조하여준 McGill대학의 Ryan교수와 Altounian교수에게 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Sugimoto, "Properties of Ferroxplana-Type Hexagonal Ferrites," in *Ferromagnetic Materials*, vol. 3, ed. E. P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 393-440 (1983)
- [2] M. B. Amin and J. R. James, "Technics for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers - Part I Broad band Planar Coating," *Radio and Electronic Engineer*, **51**(5), 209-218 (1981)
- [3] J. L. Snoek, "Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above one megacycle," *Physica*, **14**, 207 (1948)
- [4] T. Iwasawa and H. Abe, "The Application of Ferroxplana Single Crystals to VTR Head," *Proc. of ICF*, Tokyo University Press, 349 (1970)
- [5] 신형섭, 권순주, "분말 X-선 회절법에 의한 페라이트의 구조 연구 : 헤마타이트, 바륨페라이트, Zn_2Y ($Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$)," *한국요업학회지*, **30**(6) 499-509 (1993)
- [6] A. Collomb, J. Muller, J. C. Guitel and J. Desvignes, "Crystal structure and zinc location in the $BaZnFe_6O_{11}$ Y-type hexagonal ferrite," *J. Mag. Mag. Mat.*, **78**(1989) 77-84
- [7] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, J. Take, and M. Mita, "Magnetic structure of $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ ($x = 0 - 1.0$)," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**(2), 771-780 (1985)
- [8] A. Collomb, M. A. Hadj Farhat and J. C.

- Joubert, "Cobalt location in the Y-type hexagonal ferrite : $BaCoFe_6O_{11}$," *Mat. Res. Bull.*, **24**, 453-458 (1989)
- [9] G. Albanese, M. Carbuicchio, A. Deriu, G. Asti and S. Rinaldi, "Influence of the cation distribution on the magnetization of Y-type hexagonal ferrites," *Appl. Phys.* **7**, 227-238 (1975)
- [10] V. F. Belov, T. A. Khimich, M. N. Shipko, I. S. Zheludev, E. V. Korneev and N. S. Ovanesyan, "Magnetic structure and localization of Co^{2+} and Fe^{2+} ions in hexagonal ferrites," *Sov. Phys. -JETP*, **37**(6), 1089-1095 (1973)
- [11] P. B. Braun, "The Crystal Structures of a New Group of Ferromagnetic Compounds," *Philips Res. Rep.*, **12**, 491-548 (1957)
- [12] S. G. Lee and S. J. Kwon, "Saturation magnetization and Curie Temperatures of Co-Zn Y-type ferrites," *J. Mag. Mag. Mat.*, in print (1996)
- [13] 신형섭, 이종협, 권순주, "육방정 페라이트의 S-block 구조에 대한 연구," *한국요업학회지*, **31**(1), 62-68 (1994)
- [14] H. S. Shin and S. J. Kwon, "X-ray powder diffraction patterns of two Y-type Hexagonal ferrites," *Powder Diffraction*, **8**(2), 98-101 (1993)
- [15] 이상결, "Co-Zn 복합 Y형 육방정 산화철의 포화 자화와 이에 미치는 Zn의 영향," *포항공과대학교 석사 학위논문*, 포항 (1992)
- [16] Wissenschaftliche Elektronik gmbH, Wurmstr. 8, D-82319 Starnberg, Germany
- [17] Fast ComTec gmbH, Grunwalder Weg 28, D-82041, Oberhaching, Germany
- [18] R. Vandenberghe and E. D. Grave, "Mössbauer Effect Studies of Oxide Spinels," in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 3, eds. G. L. Long and F. Grandjean, Plenum Press (1989)
- [19] 옥황남, "Mössbauer 분광학," *민음사*, 80 (1983)
- [20] 옥황남, "Mössbauer 분광학," *민음사*, 23-26 (1983)
- [21] R. Vandenberghe and E. D. Grave, "Mössbauer Effect Studies of Oxide Spinels," in

- Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 3, eds. G. L. Long and F. Grandjean, Plenum Press, 73 (1989)
- [22] E. Murad and J. Johnston, "Iron Oxides and Oxyhydroxides," in Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 2, ed. G. L. Long, Plenum Press, 514 (1987)
- [23] G. K. Shenoy, "Mössbauer-Effect Isomer Shifts," in Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, vol. 1, ed. G. L. Long, Plenum Press, 60 (1984)
- [24] 신형섭, "분말 X-선 회절법에 의한 산화철의 구조 연구," 포항공과대학교 박사학위논문, 포항 (1992)

A Mössbauer Spectroscopic Study of Ion Distribution in $Ba_2(Co, Zn)_2Fe_{12}O_{22}$

S. Choi, S. J. Kwon

Dept. Materials Sci. & Eng., POSTECH

San 31, Hyoja-dong, Pohang, Kyungbuk, 790-784

(Received 8 February 1996, in final form 4 May 1996)

Y-type hexagonal ferrites ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$; Me = transition metal) have promising electromagnetic properties in GHz range. Co and Zn are good candidates for the transition metal. To understand their role on the properties, it is thus necessary to study the ion(s) distribution in that complex Y-type hexagonal ferrite structure. The authors report Mössbauer spectroscopic results from very reliable samples, which has been extensively characterized by chemical analysis, Rietveld analysis of X-ray diffraction patterns, and magnetic property measurements. Analyzing two samples, Co_2Y and $Co_{1.6}Zn_{0.4}Y$, conclusions are made as follow: (1) Co ions prefer the tetrahedral interstitial sites in the S-block ($6c_{IV}$) and the octahedral sites ($18h_{VI}$) at the interface of S- and T-block. (2) Partial substitution of Co with Zn (within the experimental range) does not disturb the Fe distribution.