

## 졸겔법에 의한 Ba-ferrite 분말의 제조 및 자기적 특성 연구

안성용 · 이상원 · 최동혁 · 심인보 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉3동 861-1

(2003년 5월 26일 받음, 2003년 8월 10일 최종수정본 받음)

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분말을 sol-gel법을 이용하여 제조하였다. X-선 회절분석결과 hexagonal 결정구조를 갖으며 격자상수 a와 c는 a = 5.822, c = 23.215 Å으로 분석되었다. 뫼스바우어 분광기 실험을 통해 Curie 온도는 780±3 K임을 확인할 수 있었으며, 4f<sub>2</sub>, 2a, 4f<sub>1</sub>, 12k, 2b의 5-site에 해당하는 각각의 이성질체이동값이 상온에서 0.26, 0.24, 0.15, 0.24 mm/s로서 Fe<sup>3+</sup>의 상태로 존재함을 알 수 있었다. 접근의 법칙(Law of approach to saturation)에 의해 결정자기 이방성 에너지 H<sub>A</sub>와 결정자기 이방성 상수 K<sub>1</sub>를 계산하였으며 950 °C에서 열처리한 바륨페라이트의 경우 K<sub>1</sub> = 2.5×10<sup>6</sup> erg/cm<sup>3</sup> 그리고 H<sub>A</sub> = 14 kOe 값을 가졌다.

주제어 : 결정자기 이방성, 뫼스바우어 분광법, sol-gel 법, Ba-페라이트

### I. 서 론

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>는 결정구조가 magnetoplumbite형 M-type hexagonal 구조로서 c-축이 자화용이 축으로 결정자기 이방성이 큰 재료이다. 또한 화학적으로 안정하고 높은 전기저항(~10<sup>6</sup> Ωcm) 특성을 가지고 있기 때문에 영구자석으로 아주 우수하며 고 밀도 자기 기록 매체로서 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 microwave device, 전파흡수 및 전파차폐체등으로 광범위하게 사용되어 왔다[1-5].

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트는 다른 SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트에 비하여 가장 먼저 개발되었으며, 현재 가장 많이 사용되고 있는 자성재료이다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트는 육방정계 결정구조를 갖고 있으며, 자연광석인 magnetoplumbite(PbFe<sub>7.5</sub>Mn<sub>3.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>19</sub>)와 같은 결정구조를 갖고 있다. 육방정 페라이트의 space group은 Hermann-Mauguin's(Schönflies') symbol을 사용하여 P6<sub>3</sub>/mmc(D<sub>6h</sub><sup>4</sup>)으로 나타낼 수 있다[6]. 결정구조를 보면 2개의 unit molecule이 모여서 1개의 unit cell을 이루고 있으며 1개의 unit cell은 hexagonal close packed된 10층의 O<sub>2</sub>-ion층으로 구성되며 각 5번째 산소층 중 산소 이온 2개가 Ba<sup>2+</sup> ion과 치환되어 있다. SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와 PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트의 경우는 각각 5번째 산소층 중 산소이온 1개가 Sr<sup>2+</sup>ion 과 Pb<sup>2+</sup>ion과 치환되어 있다[7]. Fe<sup>3+</sup> 이온은 5개의 site에 위치하게 되며 M-type 육방정 페라이트의 R 결정포에서는 3개의 산소층이 hexagonal 배열을 하고 있으며, 가운데 산소층에는 비자성인 Ba과 up spin을 갖는 5배위 2b site 자리에 위치하고 있다. Ba은 산소 14면체의 중앙을 지나는 거울면의 중앙에 위치하고, 산소를 12배위 한다. 또한, 헤마타이트(α-

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에서와 마찬가지로 c-축 결정 방향으로 나란히 놓여 있는 down spin을 갖는 산소 6배위 4f<sub>2</sub> site가 있다. S 결정포에는 up spin을 갖는 산소 6배위 2a site와 down spin 산소 4배위의 4f<sub>1</sub> site가 있고, R-S 결정포 경계에 up spin을 갖는 산소 6배위의 12k site가 위치하게 된다. 이 magnetoplumbite 구조가 강한 이방성을 나타내는 이유는 R 결정포에 위치한 4f<sub>2</sub> site와 R 결정포의 2b site가 큰 결정 자기 이방성을 나타내기 때문이다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 페라이트 unit cell은 S와 R의 결정포가 RSR\*S\*의 형태로 적층되어 있는데 여기서 R\*과 S\*는 R과 S 결정포가 c-축을 중심으로 180° 회전되어 있는 형태를 가지고 있다[6].

Ba ferrite 분말의 경우는 mechanical alloying[8-9], chemical coprecipitation method[10], salt-melt method[11] 및 sol-gel method[12-14] 등의 방법으로 주로 제조되고 있다. 특히, sol-gel 방법은 복잡한 조성의 시료 제조가 가능하며, 고가의 장비가 필요하지 않고, 시료가 균질한 조성을 가지며, 입자 크기를 작게 만들 수 있고, 열처리 온도가 낮으며, 비교적 조 작이 간단하고 비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 또한 분말 시료와 박막 시료를 동시에 만들 수 있다는 장점도 있다[15].

본 연구에서는 sol-gel법으로 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분말을 제조하고, Mössbauer 분광기를 통하여 온도에 따른 초미세자기장, 전기 시중극자분열값 및 이성질체이동값등의 변화에 대해 연구하였으며 또한 시료진동형자화율측정기(VSM)로 보자력, 포화자화 및 결정자기 이방성등의 자기적 특성에 대해 고찰하였다.

### II. 실험방법

Sol-gel법으로 M-type hexagonal Ba-ferrite 분말을 합성하

\*Tel: (02)910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

기 위한 출발원료로서는 순도 99.99%의 barium nitrate ( $Ba(NO_3)_2$ ) 및 99.99%의 iron(III) nitrate nonahydrate( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )를 사용하였으며, 용매로는 distilled water( $H_2O$ ), methanol ( $CH_3OCH_2CH_2OH$ ) 및 glycerol( $CH_2OHCH_2CH_2OH$ )를 각각 사용하였고, 첨가제로는 diethanolamine(DEA,  $HN(CH_2CH_2OH)_2$ )와 ethylene glycol( $HOCH_2CH_2OH$ )을 사용하였으며, 이때 stock solution의 몰농도는 0.2 M로 선택하였다. 예비 실험 결과로부터 단일상을 얻기 위한 조건으로 Ba/Fe의 몰비는 1/10으로 고정하였다[14]. 출발물질로 사용한 barium nitrate는 일반적으로 사용되는 용매에 대한 용해도가 우수하지 않은 물질이기 때문에 본 연구에서는 glycerol 5 ml와 methanol 15 ml를 혼합한 solvent로 80 °C에서 12시간 반응을 시켜서 완전히 용해 시켰으며, 이 용액을 상온까지 냉각한 후 iron nitrate nonahydrate를 칭량하여 용액 속에 넣고 다시 증류수와 ethylene glycol을 넣고 80 °C에서 12시간 반응을 시켰다. 이후 다시 120 °C로 가열한 후, 진공장비를 이용하여 기화된 solvent와  $H_2O$ 의 혼합된 성분을 제거한 후, 첨가제인 DEA를 첨가하여 안정화된 졸(stock solution)을 얻었다. 분말시료를 얻기 위하여 진공오븐에서 150 °C에서 72시간 건조하여 초기 분말을 제조하였다. 건조된 분말은 800 °C에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리한 후, 950 °C에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리하여 단일상의  $BaFe_{12}O_{19}$  분말시료를 제조하였다. 열처리한 분말의 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert 3170 X-선 회절분석기(Cu-K $\alpha$ )를 이용하여 X-선 회절도, 격자상수, 평균입자크기 및 X-선 밀도를 구하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 상온상태의 60 mCi의  $^{57}Co$  단일선원을 사용하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 사용하여 외부자기장을 15 kOe 인가하여 자기모우멘트를 측정하였다. 접근의 법칙(LAS)에 의해 결정자기 이방성 에너지 및 결정자기 이방성 상수를 구하였다.

### III. 결과 및 고찰

Sol-gel법으로 제조된 M-type hexagonal Ba-ferrite 분말의 결정구조를 확인하기 위해  $K\alpha_1$ 선에 의한 X-선 회절도를 취하여 결정 peak의 위치를 확인하고 결정 상수에 대한 정보를 얻었으며, 결정상수는 오차를 줄이기 위해 최소자승법에 의한 computer fitting을 이용하여 분석하였다. 이때 scanning 속도를 0.25°로 천천히 하여 분해능을 증가시켰다. Fig. 1은 sol-gel 법으로 만든 바륨페라이트 분말의 열처리 온도에 따른 X-선 회절도를 나타내고 있다. 700 °C에서 열처리된 시료에서 이미 바륨페라이트 상이 형성되었으며 이때 33.2° 근처에서 약간의  $\alpha-Fe_2O_3$  상이 존재함이 확인되었으나, 그 외의 다른

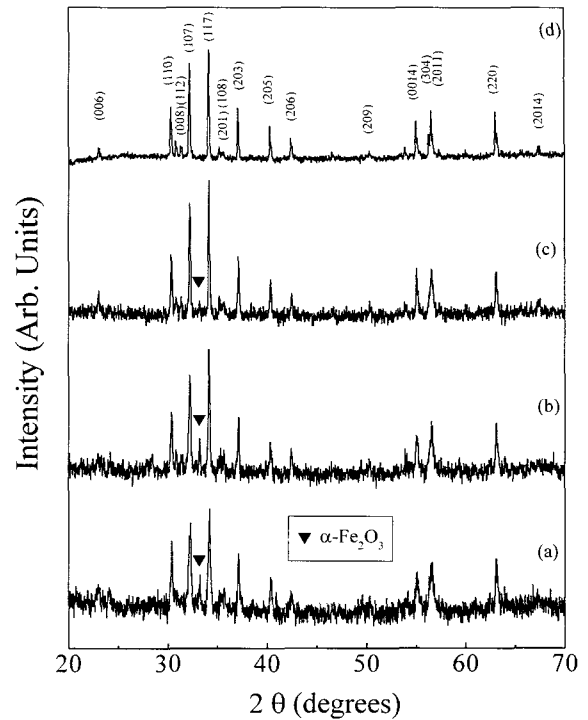


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $BaFe_{12}O_{19}$  powders annealed at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 950 °C for 6 hours in air.

결정상은 존재하지 않음을 확인하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라  $\alpha-Fe_2O_3$  상이 점점 감소하였으며 900 °C에서 열처리한 시료의 경우  $\alpha-Fe_2O_3$  상이 거의 사라졌으나 단일상으로 볼 수는 없었다. 따라서 950 °C로 열처리 온도를 증가시켜 열처리한 결과 단일상의 바륨페라이트 분말이 생성됨을 확인하였다. 이러한 결과는 sol-gel 법의 장점중 하나인 열처리 온도를 낮출 수 있음을 보여주는 것이며, 이미 다른 연구에서 보여주는 결과[16]에 비해 열처리 온도를 250 °C 낮춘 결과이다.

X-선 회절도의 밀러지수는 hexagonal 구조의 인접격자면 사이거리를 써서 구한 이론값으로부터 X-선 변화에 따라 회절선의 이동을 고려하여 붙였으며, 격자상수 a, c 값은  $K\alpha_1$  선 파장에 의한 Bragg 공식[17]으로부터 주어진  $d_{exp}$ 와 주어진 밀러지수로부터 최소자승법으로 계산하였다. 격자상수는  $a = 5.894 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.215 \text{ \AA}$ 이었으며 이때 격자상수의 비( $c/a$ )는 3.94로 나타남을 알았다. 분말의 평균입자크기를 구하기 위해 각 시료의 (107)면의 peak를 이용하여 Scherrer 공식[17]

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

을 이용하였다.  $D_{hkl}$ 은 결정립의 크기,  $\lambda (=1.5405621 \text{ \AA})$ 는 X-선 회절에 사용된 파장이며  $B$ 는 (107) peak의 반치폭(FWHM),  $\theta$ 는 (107)의 밀러지수에 해당하는 peak의 각도를 나타낸다. 950 °C에서 6시간 열처리한 분말의 평균입자크기는 82 nm였다. 또한 X-선 회절법에 의해 X-선 밀도를 구하

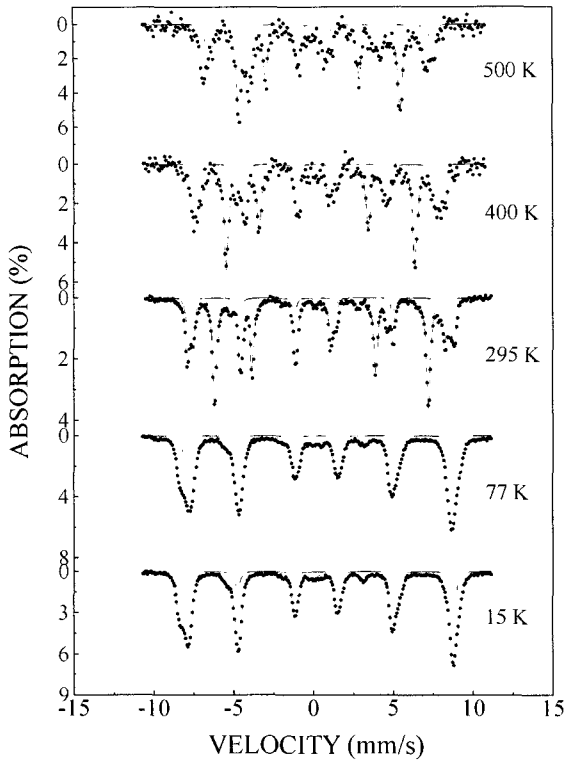


Fig. 2. Mössbauer spectra of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder at various temperatures.

였다. 950 °C에서 6시간 열처리한 Ba ferrite 분말의 X-선 밀도는 5.305 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가짐을 알았다.

Sol-gel 방법으로 만든 바륨페라이트 분말시료의 Mössbauer spectrum을 측정하기 위해 분말시료를 약 50 mg을 칭량하여 1인치의 Al-foil에 분말시료를 packing 한 후 양편을 beryllium 판으로 막은 후, 열전도가 좋은 구리로 만든 holder에 장착하여 Mössbauer dewar에 부착하였다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 분말의 Mössbauer spectrum을 15 K에서 800 K까지 여러 온도에서 취하였으며 대표적인 것들을 Fig. 2에 나타내었으며, Fig. 3에는 780 K에서의 Mössbauer spectrum을 나타내었다. Mössbauer spectrum에 의한 30개의 공명흡수선을 정밀하게 분석하기 위해 Lorentzian 선형을 최소자승법으로 각 spectrum에 맞추었다.

M-type hexagonal BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 경우 Fe<sup>3+</sup> site가 4f<sub>2</sub>, 2a, 4f<sub>1</sub>, 12k, 2b의 5개로 존재함이 이미 보고 되었으며[18] 실험 결과 6개의 공명흡수선으로 나타났으며 Lorentzian 선형에 의한 3:2:1:1:2:3의 면적비를 가짐을 알 수 있었다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 경우 4f<sub>2</sub>, 2a, 4f<sub>1</sub>, 12k, 2b의 5-site로 Mössbauer 분석을 하였으며, 상온에서의 면적비는 각각 17.8, 8.2, 17.4, 51, 그리고 5.6%로 나타났다. 이것은 이론적인 값 4f<sub>2</sub>, 2a + 4f<sub>1</sub>, 12k, 2b가 각각 16.7, 25, 50, 그리고 8.3%인 것에 거의 일치함을 알 수 있었다. 자세한 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 3과 같이 Curie 온도 이상에서도 4f<sub>2</sub>, 2a, 4f<sub>1</sub>, 12k,

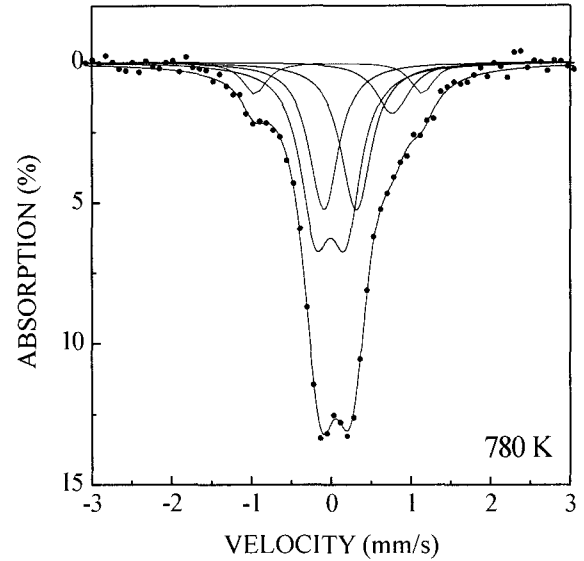


Fig. 3. Mössbauer spectrum for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder at Curie temperature.

Table 1. Mössbauer parameters for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. H<sub>hf</sub> is magnetic hyperfine field in unit of kOe, E<sub>Q</sub> is the quadrupole splitting and is the isomer shift relative metallic iron in unit of mm/s at various temperatures

| Temperature (K) | Mössbauer Parameter | Site            |       |                 |       |       |
|-----------------|---------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-------|
|                 |                     | 4f <sub>2</sub> | 2a    | 4f <sub>1</sub> | 12k   | 2b    |
| 15              | H <sub>hf</sub>     | 549             | 535   | 529             | 517   | 422   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.08            | 0.06  | 0.14            | 0.18  | 0.90  |
|                 | δ                   | 0.37            | 0.31  | 0.29            | 0.33  | 0.26  |
| 77              | H <sub>hf</sub>     | 546             | 533   | 525             | 511   | 419   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.08            | 0.02  | 0.13            | 0.19  | 0.9   |
|                 | δ                   | 0.36            | 0.29  | 0.26            | 0.34  | 0.23  |
| 180             | H <sub>hf</sub>     | 537             | 528   | 512             | 473   | 412   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.08            | 0.05  | 0.10            | 0.20  | 0.10  |
|                 | δ                   | 0.32            | 0.30  | 0.20            | 0.31  | 0.25  |
| 300             | H <sub>hf</sub>     | 517             | 504   | 491             | 417   | 390   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.08            | 0.03  | 0.11            | 0.20  | 1.30  |
|                 | δ                   | 0.26            | 0.24  | 0.15            | 0.25  | 0.24  |
| 400             | H <sub>hf</sub>     | 492             | 485   | 468             | 363   | 383   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.08            | 0.04  | 0.11            | 0.20  | 1.10  |
|                 | δ                   | 0.27            | 0.24  | 0.13            | 0.24  | 0.23  |
| 500             | H <sub>hf</sub>     | 455             | 439   | 425             | 323   | 345   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.07            | 0.05  | 0.08            | 0.20  | 1.15  |
|                 | δ                   | 0.16            | 0.13  | 0.06            | 0.15  | 0.15  |
| 600             | H <sub>hf</sub>     | 391             | 379   | 369             | 251   | 300   |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | 0.07            | 0.035 | 0.09            | 0.19  | 1.12  |
|                 | δ                   | 0.14            | 0.10  | 0.04            | 0.10  | 0.10  |
| 780             | H <sub>hf</sub>     | -               | -     | -               | -     | -     |
|                 | ΔE <sub>Q</sub>     | -               | -     | -               | 0.40  | 2.09  |
|                 | δ                   | -0.05           | 0.28  | 0.53            | -0.14 | -0.97 |

2b의 5-site로 Mössbauer 분석을 하였으며, 이때 2b site의 전기사중극자분렬값이 2.09 mm/s로 아주 큰 값을 가지고 있음을 알았으며, 또한 12k site의 전기사중극자분렬값이 0.4

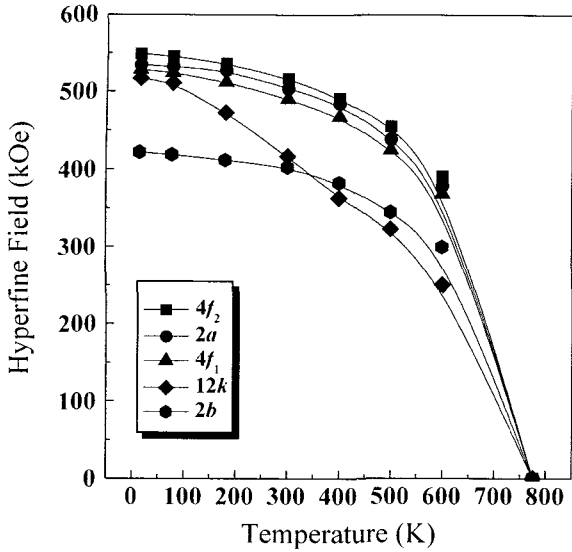


Fig. 4. Dependence of magnetic hyperfine fields of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder on the temperature.

mm/s로 나타났으며, 다른 site들의 전기사중극자분열값은 거의 0 mm/s로 나타났다. 2b site가 다른 site에 비해 상당히 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 2b site가 결정학적으로 bipyramidal (trigonal) 구조인 것에 기인한다. 즉, 2개의 O<sup>2-</sup> ion이 가상적인 형태로 이루어져 그에 해당하는 부분 때문에 찌그러진 형태를 나타내기 때문이다. 이와 같이 12k, 2b site의 전기사중극자분열값이 상대적으로 크게 나타남으로 인해 결정 구조상의 비대칭성이 증가하여 바륨페라이트의 결정자기 이방성 변화에 현저한 영향을 미침을 알 수 있다.

Table I에서 알 수 있듯이 실온에서의 이성질체이동값 (isomer shift)이 0.15-0.26 mm/s사이의 값들을 가지므로 Fe의 이온가가 모두 +3가의 영역에 있음을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 이성질체 이동값이 감소함을 알 수 있다.

온도에 따른 초미세자기장(hyperfine field)의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 온도가 증가함에 따라 4f<sub>2</sub>, 2a, 4f<sub>1</sub>, 2b-site는 Brillouin curve를 만족하는데 반해 12k site는 이를 만족하지 않고 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Albance[19]의 연구결과와 마찬가지로 12k site의 6개의 spin이 다른 site에 비해 많음으로 인해 온도에 따른 spin 역전의 효과가 더 확연히 나타나기 때문이다. Fig. 5는 평균 초미세자기장의 온도에 따른 변화를 절대 온도 0K에 대한 값에 대한 비로 나타내고 있다. 초미세 자기장은 온도 증가와 더불어 감소하는데 그 식은 다음과 같다[34].

$$\frac{H_{hf}(T) - H_{hf}(0)}{H_{hf}(0)} = -B_{3/2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} - C_{5/2} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2} \quad (3)$$

여기서 T<sub>C</sub>는 Curie 온도이며 H<sub>hf</sub>(T)는 온도 T에서의 초미세

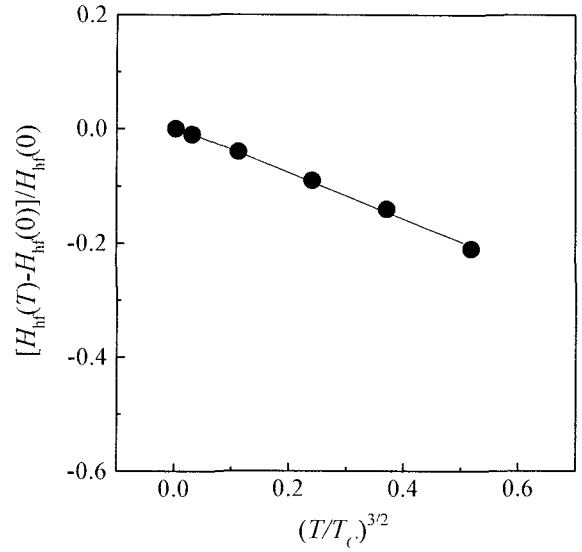


Fig. 5. Functional change of the average magnetic hyperfine fields as a function of (T/T<sub>C</sub>)<sup>3/2</sup> for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder.

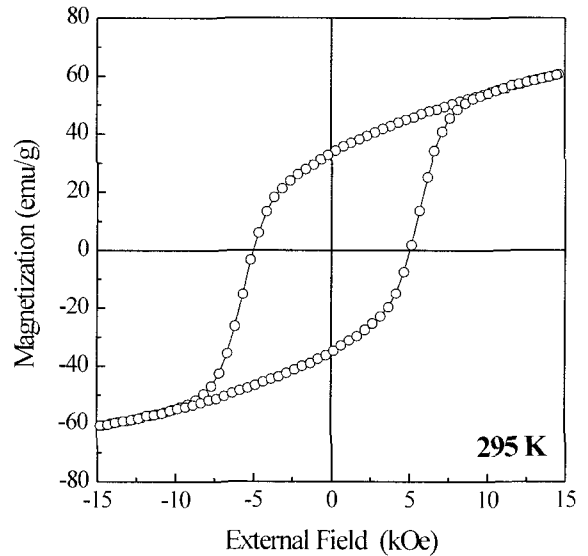


Fig. 6. Magnetic hysteresis loop of the BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder at room temperature.

자기장 값이고, H<sub>hf</sub>(0)는 절대 온도 0 K에서의 초미세 자기장 값이다. 초미세 자기장 실험값에 Eq. (10)을 최소자승법으로 계산한 결과 B<sub>3/2</sub>=0.31±0.05, C<sub>3/2</sub>=0.31±0.05이었다. B<sub>3/2</sub> 상수값들은 α-Fe(B<sub>3/2</sub>=0.11) 및 Ni(B<sub>3/2</sub>=0.12)과 비교해 보면 아주 큰 값을 가짐을 알 수 있으며 이는 비정질(B<sub>3/2</sub>=0.40)과 비슷한 성질을 갖는 결과로 장파장의 spin-wave가 잘 기여함을 보여주는 것이다[20].

바륨페라이트(BaM) 분말의 자기적 성질을 연구하기 위하여 VSM을 이용하여 최대 15 kOe의 외부자기장을 인가하여 측정하였다. Fig. 6는 950 °C에서 열처리한 바륨페라이트 분

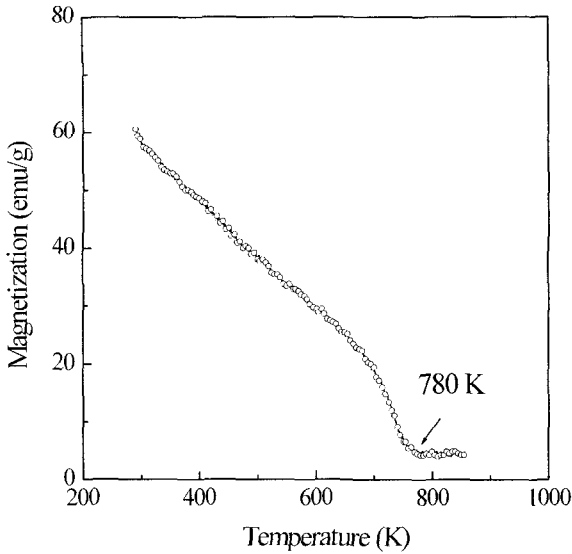


Fig. 7. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 15 kOe for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder.

말의 실온에서 측정된 전형적인 자기이력곡선이다. 자화값 (magnetization)은 61 emu/g이었으며, 보자력은 약 5 kOe의 아주 큰 값을 가짐을 알았다. 각형비  $S(M_r/M_s)$ 는 0.56이었으며 보자력 각형비  $S^*$ 는 0.67로 나타났다. Fig. 7에는 Curie 온도를 결정하기 위하여 온도에 따른 자화값을 측정된 결과를 나타내었다. 온도에 따른 자화곡선으로 Curie 온도를 결정하면 오차가 약간 크다고 할 수 있는데, 본 실험에서는 Mössbauer 실험과 연계하여 Curie 온도를 결정하였다. 온도가 증가할수록 자화값은 급격하게 감소함을 알았으며 Curie 온도는 약 780 K부근의 것으로 나타났다.

포화자화값( $M_s$ ), 자기이방성 에너지( $H_A$ )와 자기이방성 상수( $K_1$ )를 구하기 위하여 접근의 법칙(the law of approach to saturation, LAS법)을 이용하여 구하였다[21].

$$M = M_s \left( 1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (4)$$

여기서  $A$ 는 inhomogeneity parameter,  $B$ 는 anisotropy parameter, 그리고  $\chi_p$ 는 high field susceptibility이다.  $M_s$ 는  $M$ 대  $1/H^2$ 의 곡선의 fitting을 통해서 얻어진 시료의 포화자화값이다. 또한  $A/H$  항은 개재물 또는 미소응력에 의한 변형력 또는 응력장으로 해석하며,  $B/H^2$  항은 결정자기이방성, 응력 이방성, 형성자기이방성, 그리고 여러 종류의 자기이방성을 포함하고 있다. 여기서 fitting에 사용된 자장의 범위는 8-13 kOe였으며 이것은 Eq. (4)에서  $A$ 와  $\chi_p$ 를 무시할 수 있는 자장의 범위이다.  $\chi_p H$  항은 매우 높은 외부자장에 의해서 자구의 자발자화에서 유도된 자장에 의한 증가 또는 강제자화를 나타내며 Curie 온도 이하의 상자성 성질을 나타낸다. 여

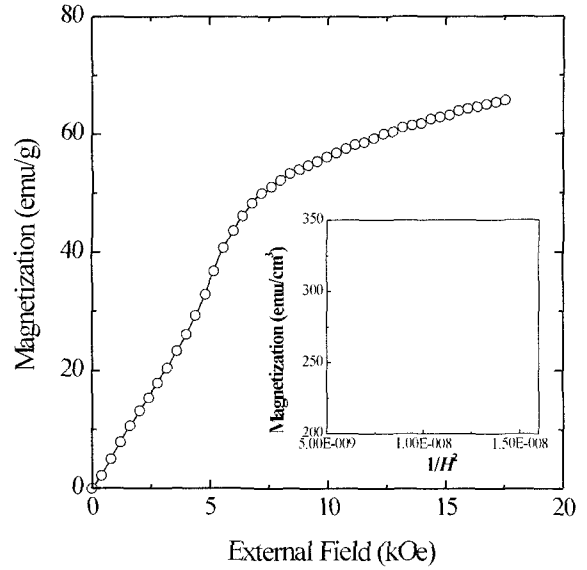


Fig. 8. Initial curve of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder annealed at 950 °C for 2 h. Inset shows  $M$  vs.  $1/H^2$  curve of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder.

기서 구한  $M_s$  값과 상수  $B$ 는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$B = \frac{H_A^2}{15} = \frac{4K_1^2}{15M_s^2} \quad (5)$$

Fig. 8에 나타낸 것처럼 초기 자화율 곡선으로부터  $1/H^2$  대  $M$  그림을 가지고 컴퓨터 fitting을 행하였는데 VSM으로 측정된 자화율  $M$ (emu/g)에 X선 회절법으로 구한 X선 밀도 ( $g/cm^3$ )를 곱하여 emu/cm<sup>3</sup> 단위로 자화율을 변환한 후 최소자승법으로 fitting을 한 후  $M_s$ ,  $B$ 를 구한 후 Eq. (5)에 의해 자기이방성 에너지와 자기이방성 상수를 구하였다. LAS 법에 의해  $K_1$  값은  $2.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>,  $H_A = 14$  kOe 및  $M_s = 347$  emu/cm<sup>3</sup>의 값을 가짐을 알았다. 여기서 구한  $K_1$ ,  $M_s$  값으로 single domain 입자크기 ( $D_{m(crit)}$ )를 다음 수식으로 구할 수 있다[6].

$$D_{m(crit)} = \frac{9\sigma_w}{2\pi M_s^2} \quad (6)$$

$$\sigma_w = 4(AK_1)^{1/2} \quad (7)$$

여기서  $A = 6.0 \times 10^{-12}$  J/m로 계산하였으며 이때 구한 single domain 입자크기는 583 nm이었으며 Scherrer 공식에 의해 구한 평균입자크기 82 nm 보다 큰 값을 가지는 결과이다.

#### IV. 결 론

Sol-gel 방법을 이용하여 M-type의 바륨 페라이트를 제조하

여 결정학적 및 자기적인 특성을 연구하였다. 기존의 연구결과에 비하여 비교적 낮은 온도(950 °C)에서 열처리하여 단일상의 바륨 페라이트를 얻을 수 있었으며, 자기구조 분석 결과 안정한 상태의 site를 갖고 있음을 확인하였다. 또한, 이 연구에서 제조한 M-type Ba-ferrite 분말의 보자력 값이 상대적으로 큰 이유는 결정자기이방성의 변화로 설명이 가능하며, 피스바우어 분광 결과에서 전기 4중극자 분열값이 가장 큰 2b-site 부격자의 찌그러짐이 결정자기이방성에 큰 영향을 주기때문인 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 과학재단(충남대 고기능성자성재료연구센터)과 BK21 연구비지원에 의해 연구되었음.

### 참 고 문 헌

[1] D. E. Speliotis, IEEE Trans. on Magn. Mag., **22**, 707(1986).  
 [2] T. Fugiwara, IEEE Trans. on Magn. Mag., **21**, 480(1985).  
 [3] M. J. Hurben, and C. E. Patton, J. Appl. Phys., **83**(8), 4344 (1998).  
 [4] L. V. Saraf et al, Appl. Phys. Lett., **79**(3), 385(2001).  
 [5] N. Matsushita et al, J. Appl. Phys., **89**(11), 6837(2001).  
 [6] H. Kojima, "Ferromagnetic Materials", Vol. 3, 305~391(1982).  
 [7] Adelskold, V., Arkiv Kemi. Mineral. Geol., **12A**, 1(1938).  
 [8] S. Wang, J. Ding, Y. Shi, and Y. J. Chen, J. Magn. Magn. Mater., **219**, 206(2000).  
 [9] J. Ding, W. F. Miao, P. G. McCormick, R. Street, J. Alloys Comp. **281**, 32(1998).  
 [10] G. Albanese, B. E. Watts, F. Leccabue, and S. D. Castanon, J. Magn. Magn. Mater., **184**, 337(1998).  
 [11] Zai-Bing Guo et al, J. Magn. Magn. Mater., **175**, 333(1997).  
 [12] C. S. Kim, S. W. Lee, and S. Y. An, J. Appl. Phys., **87**(9), 6244 (2000).  
 [13] E. E. Rams, R. M. Garcia, E. Reguera, H. M. Sanchez, and H. Y. Madeira, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 2709(2000).  
 [14] C. S. Kim, S. Y. An, J. H. Son, J. G. Lee, and H. N. Oak, IEEE Trans. on Mag. **35**(5), 3160(1999).  
 [15] M. A. G. C. Van de Graaf, J. H. H. Termaat, and A. J. Burggraaf, J. Mater. Sci., **20**, 1407(1985).  
 [16] G. Mendoza-Suarez et. al. J. Magn. Magn. Mater., **223**, 55 (2001).  
 [17] B. D. Cullity, "Element of x-ray diffraction", Addison-Wesley, (1978).  
 [18] Gorter, E. W., Philips Res. Rep., **9**, 295 and 403(1954).  
 [19] G. Albanese, J. de Phys. **C1**, C1-85(1977).  
 [20] H. N. Ok, K. S. Baek, and C. S. Kim, Phys. Rev. B, **24**, 6600 (1981).  
 [21] Z. Yang, H. Zeng, D. Han, J. Liu, and S. Geng, J. Magn. Magn. Mater., **115**, 77(1992).

## Fabrication and Magnetic Properties of Ba Ferrite Powders by Sol-gel Process

Sung Yong An, Sang Won Lee, Dong Hyeok Choi, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim\*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 26 May 2003, in form final 10 August 2003)

M-type hexagonal BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ferrite powder was prepared by sol-gel process. The M-type hexagonal structure with  $a = 5.882$  and  $c = 23.215$  Å and its Curie temperature  $T_C$  was determined  $780 \pm 3$  K. The isomer shifts of  $4f_2$ ,  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $12k$ , and  $2b$  were indicated 0.26, 0.24, 0.15, 0.25, and 0.24 mm/s, therefore, the valence states of the Fe ions were ferric (Fe<sup>3+</sup>). By the law of approach to saturation (LAS), the effective anisotropy field  $H_A$  and crystalline anisotropy constant  $K_1$  were estimated. The value of  $K_1$  and  $H_A$  were  $K_1 = 2.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> and  $H_A = 14$  kOe, respectively.

**Keywords :** magneto-crystalline anisotropy, Mössbauer spectroscopy, sol-gel method, Ba-ferrite