

## 공침-산화법으로 합성된 바륨페라이트의 결정구조

신 형 섭

가야대학교 공학부

(1997년 8월 27일 접수)

### Crystal Structures of Ba-ferrites Synthesize by Coprecipitation-Oxidation Method

Hyung-Sup Shin

School of Engineering, Kaya University

(Received August 27, 1997)

#### 요 약

바륨페라이트( $BaFe_{12}O_{19}$ )를 공침-산화법으로 제조하였다 그리고 열처리온도에 따른 결정구조 변화를 X-선회절 Rietveld분석과 전자현미경 관찰, 자기적 성질로 연구하였으며, 적정 열처리온도를 결정하였다. 80 nm 크기의 바륨페라이트가 헤마타이트( $\alpha-Fe_2O_3$ )를 거쳐 600°C에서 생성되었으나, 산소 4배위 및 5배위 철과 바륨은 자리 점유율이 비교적 낮았다. 열처리온도의 증가에 따라 그 점유율은 증가하였으며, 결정 c축은 감소, 포화자화는 증가하는 변화를 나타내었다. 그러나 800°C 이상의 온도에서는 그 변화가 매우 작았으며, 입자가 급격히 성장하는 현상을 나타냈다. 따라서 바륨페라이트 미립자는 입자의 큰 성장없이 결정구조가 비교적 안정되는 800°C에서 열처리되어야 한다고 판단되었다.

#### ABSTRACT

Barium ferrites ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) were synthesized at the various temperatures by the coprecipitation-oxidation method. X-ray diffraction Rietveld analysis for barium ferrites were performed, their microstructures were observed and their magnetic properties were measured, in order to analyze the crystal structures and determine the optimal temperature of heat-treatment. The barium ferrite, its average particle size 80 nm, was formed at 600°C through the hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), but the site occupations of the Fe's in tetrahedral and bipyramidal sites and of the Ba relatively low. Increasing the heating temperature, these occupations and the magnetization increased, and the crystal c-axis decreased. These changes were very small at the heat-treatment of above 800°C, but the particles were rapidly grown. It is suggested that the optimal temperature of heat-treatment is 800°C, at which temperature crystal structure is relatively stable and the particles hardly ever grow.

**Key words :** Barium ferrite, Coprecipitation-oxidation method, Crystal analysis, X-ray powder diffraction, Rietveld analysis

#### 1. 서 론

바륨페라이트( $BaFe_{12}O_{19}$ )는 1952년 Went 등<sup>1)</sup>에 의하여 처음 합성된 육방정구조의 페리자성 산화물로, 화학적 안정성 및 양산성이 우수하고, 다른 산화물 자성체에 비하여 보자력이 높아서 금속 알니코와 함께 영구자석으로 많이 이용되고 있는 재료이다. 그리고 최근에는 바륨페라이트가 육각판상 입자의 판면에 수직인 방향이 자화용이축이고, 자기손실 및 자기이방성이 크다는 특

질을 이용하여 자기기록매체 및 전자파재료 등에 응용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>2-4)</sup>

바륨페라이트는 응용성이 높기 때문에 목적에 따라 고상반응법, 공침합성법, 유리결정화법, 수열합성법 등 다양한 합성방법이 개발되어 있으며, 합성방법에 따라 바륨페라이트의 생성온도, 입자크기 및 형태, 물성 등이 크게 다르다. 그런데 기록매체로의 응용에서는 바륨페라이트가 0.1  $\mu m$  이하 크기의 단자구 미립자나 박막의 형태로 제조된다.<sup>2-4)</sup> 따라서 본 연구자도 공침-산화법이

라는 방법을 개발하여, 합성온도로는 매우 낮은 600°C에서 80 nm 크기의 바륨페라이트 미립자를 합성하였다.<sup>5,6)</sup>

공침합성법은 입도가 균일한 바륨페라이트를 쉽게 합성하는 방법으로 알려져 있으나, 단일상이 생성되는 온도가 900°C 이상으로 매우 높으며, 0.2 μm보다 작은 입자를 합성하기가 어려운 것으로 보고되어 있다.<sup>7,8)</sup> 그래서 본 연구자는 공침합성법을 개선하여, 바륨이온과 철 2가 이온을 수산화물 형태로 공침시킨 다음, 급산화와 열처리하는 방법으로 바륨페라이트를 600°C에서 합성하였으며, 이 합성과정은 결정이 방향성을 유지하는 to-potatic 반응이라고 해석하였다. 그리고 공침과정에서 과포화 고용된 바륨이 중간 생성물인 헤마타이트( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 매우 불안정하게 하여 바륨페라이트로의 전이 온도가 낮아 졌다고 판단하였다.<sup>5,6)</sup>

공침-산화법으로 합성된 바륨페라이트는 크기가 0.1 μm 이하인 미립이지만, 전이온도가 낮아 결정구조가 불완전하고 안정성이 떨어진다. 그러나 구조의 안정을 위하여 열처리온도를 지나치게 높히면 입자가 커지기 때문에 미립자 응용에서는 입자가 크게 성장하지 않고 구조가 안정되는 열처리 온도를 결정하여야 한다. 따라서 본연구에서는 X-선 회절무늬의 Rietveld 구조분석<sup>9)</sup>, 전자현미경관찰, 자기특성의 측정 등을 통하여 바륨페라이트가 결정구조적으로 완전해지는 경향과 입자크기의 변화를 관찰하였으며, 그 결과로부터 적절한 열처리 온도를 결정하였다.

## 2. 실험방법

바륨페라이트는 공침-산화법을 이용하여 제조하였다.<sup>5,6)</sup> 질소분위기 5°C에서 수산화나트륨 수용액(NaOH 0.8몰, 정류수 600 ml)에 염화제1철과 염화바륨 수용액(Ba와 Fe의 몰비가 1:11, 함이 0.1몰, 정류수 400 ml)을 혼합하여 침전반응을 수행한 다음, 과산화수소(35%, 50 ml)를 첨가하여 침전물을 급격히 산화시켰다. 그리고 산화된 공침물은 에탄올로 세척한 다음 100°C에서 건조하고, 대기중에서 600, 700, 800, 900, 1000°C의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 바륨페라이트를 제조하였다.

분말시료의 X-선 회절무늬는 상온에서 회절분석기(Rigaku, D/MXA 3-C)를 이용하여 측정하였다. 측정에는 40 KV-40 mA로 얻은 Cu X-선, DS=2°, SS=1°, RS=0.3 mm 슬릿, 흑연 monochromater가 사용되었으며, 회절무늬는 15~85° 2θ 범위에서 0.04° step으로 관찰하였다. X-선 회절무늬의 Rietveld 분석에는 PC용으로 개선했던 프로그램 RIETAN<sup>10)</sup>이 사용되었으며, 결정구조 정산에는 육방정 공간군 P6<sub>3</sub>/mmc(#194)에 대한 자료<sup>11)</sup>를 이용하였다. 그리고 합성된 바륨페라이트 분말의

요업학회지

입자크기 및 형태를 주사투과전자현미경(JEOL, JEM 1200X)과 주사전자현미경(Cambridge, Stereoscan 250-MK-3)으로 관찰하였으며, 자기적 성질은 진동시료자기 측정기(TOEI, model 5)를 이용하여 최대 인가자장을 16500 Oe로하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Rietveld 분석

여러온도에서 열처리된 바륨페라이트의 X-선 회절무늬를 Fig. 1에 나타내었다. X-선 회절무늬 결과로부터 600°C 이상의 열처리 온도에서는 바륨페라이트의 단일상이 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 열처리온도가 낮아 결정구조가 불완전하다고 생각되는 600°C 시료는 (10·2)와 (11·6)이 다른 시료에 비해 약간 크게 나타나는 특이한 현상을 나타내었다.

Rietveld법으로 정산된 격자정수 및 정산 R인자를 Table 1, 원자의 위치, 자리 차지율, 열진동인자 등을 Table 2에 나타내었다. 그리고 800°C에서 열처리된 바륨페라이트를 Rietveld법으로 정산한 무늬를 Fig. 2에 나타냈다. 최종 정산 R인자는  $R_{wp} < 0.112$ ,  $R_1 < 0.022$  로 비교적 양호하였으며, 여러온도에서 열처리된 바륨페라

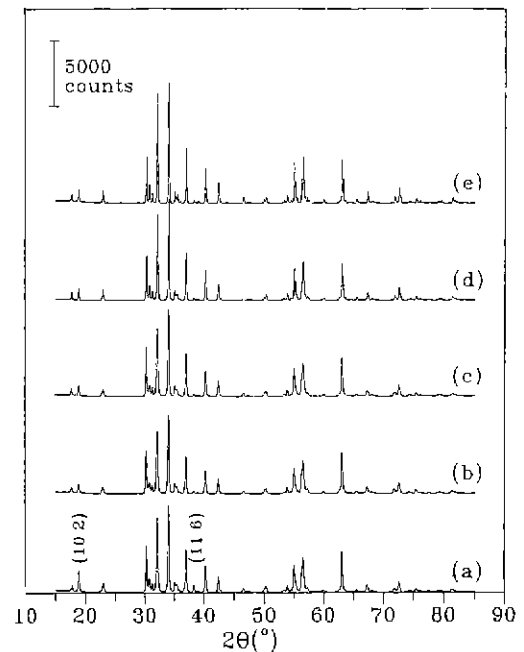


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ba-ferrites prepared by heat-treatment at various temperatures. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C and (e) 1000°C

**Table 1.** Lattice Parameters and R-Factors of Ba-Ferrites.

Heat-Treatment Temperatures (°C)	Lattice Parameters (Å)		R-Factors*	
	a	c	R <sub>WP</sub>	R <sub>t</sub>
600	5.8917	23.206	0.112	0.018
700	5.8919	23.205	0.102	0.022
800	5.8922	23.202	0.103	0.013
900	5.8923	23.200	0.100	0.015
1000	5.8923	23.199	0.112	0.022

\* R-factors<sup>10)</sup>:  $R_{WP} = [\sum_w (Y_{obs} - Y_{cal})^2 / \sum_w (Y_{obs})^2]^{1/2}$ ,  
 $R_t = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$

이트의 정산도를 모두 제시하지 않았으나, Fig. 2의 무늬와 거의 유사하였다. 그러나 Table 1과 2의 수치적 결과에서는 격자정수, 원자위치, 자리 차지율 등에서 차이가 있었다.

**3.2. 결정구조**

공침-산화법으로 제조된 바륨페라이트는 중간 생성물인 바륨을 고용한 헤마타이트( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로부터 합성된다. 큰 이온인 바륨을 고용한 헤마타이트는 결정성이 낮고 구조가 불안정하며, 더욱이 헤마타이트에서 바륨페라이트로의 구조변화가 결정방향이 유지되는 topotatic

**Table 2.** Atomic Positions, Isotropic Thermal Parameters and Site Occupations of Ba-Ferrites Prepared by Heat-Treatment at Various Temperatures.

(a) 600°C

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P <sup>††</sup>
Ba	2d	XII(R)	2/3	1/3	1/4	0.75	0.87
Fe1	2a	VI(S)	0	0	0	0.70	1.00
Fe2	4e	V(R)	0	0	0.2553	0.82	0.41
Fe3	4f <sup>IV</sup>	IV(S)	1/3	2/3	0.0271	0.50	0.90
Fe4	4f <sup>VI</sup>	VI(R)	1/3	2/3	0.1897	0.70	0.94
Fe5	12k	VI(R-S)	0.1689	0.3378	-0.1080	0.72	0.93
O1	4e	(R)	0	0	0.1507	0.50	1.00
O2	4f	(S)	1/3	2/3	-0.0546	0.50	0.78
O3	6h	(R)	0.1802	0.3604	1/4	0.50	0.89
O4	12k	(S)	0.1522	0.3044	0.0525	0.70	1.00
O5	12k	(R)	0.5014	1.0029	0.1483	0.70	0.82

(b) 700°C

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P <sup>††</sup>
Ba	2d	XII(R)	2/3	1/3	1/4	0.49	0.91
Fe1	2a	VI(S)	0	0	0	0.49	1.00
Fe2	4e	V(R)	0	0	0.2595	0.50	0.49
Fe3	4f <sup>IV</sup>	IV(S)	1/3	2/3	0.0274	0.50	0.96
Fe4	4f <sup>VI</sup>	VI(R)	1/3	2/3	0.1899	0.50	0.98
Fe5	12k	VI(R-S)	0.1691	0.3381	-0.1083	0.49	0.97
O1	4e	(R)	0	0	0.1492	0.50	0.99
O2	4f	(S)	1/3	2/3	-0.0547	0.50	0.97
O3	6h	(R)	0.1761	0.3521	1/4	0.50	0.88
O4	12k	(S)	0.1549	0.3099	0.0520	0.62	1.00
O5	12k	(R)	0.4990	0.9979	0.1501	0.50	0.91

(c) 800°C

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P <sup>††</sup>
Ba	2d	XII(R)	2/3	1/3	1/4	0.45	0.94
Fe1	2a	VI(S)	0	0	0	0.47	1.00
Fe2	4e	V(R)	0	0	0.2530	0.70	0.50
Fe3	4f <sup>IV</sup>	IV(S)	1/3	2/3	0.0273	0.64	0.99
Fe4	4f <sup>VI</sup>	VI(R)	1/3	2/3	0.1899	0.72	0.99
Fe5	12k	VI(R-S)	0.1684	0.3367	-0.1082	0.78	0.99

Table 2. Continued

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P**
O1	4e	(R)	0	0	0.1520	0.71	1.00
O2	4f	(S)	1/3	2/3	-0.0548	0.71	0.97
O3	6h	(R)	0.1801	0.3601	1/4	0.49	0.91
O4	12k	(S)	0.1551	0.3102	0.0520	0.72	1.00
O5	12k	(R)	0.5019	1.0038	0.1500	0.49	0.90

(d) 900°C

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P**
Ba	2d	XII(R)	2/3	1/3	1/4	0.49	0.97
Fe1	2a	VI(S)	0	0	0	0.50	0.99
Fe2	4e	V(R)	0	0	0.2577	0.70	0.50
Fe3	4f <sup>IV</sup>	IV(S)	1/3	2/3	0.0274	0.50	1.00
Fe4	4f <sup>VI</sup>	VI(R)	1/3	2/3	0.1900	0.50	0.99
Fe5	12k	VI(R-S)	0.1693	0.3387	-0.1083	0.50	0.99
O1	4e	(R)	0	0	0.1504	0.70	0.99
O2	4f	(S)	1/3	2/3	-0.0546	0.70	1.00
O3	6h	(R)	0.1814	0.3627	1/4	0.70	1.00
O4	12k	(S)	0.1577	0.3155	0.0526	0.62	0.99
O5	12k	(R)	0.5003	1.0006	0.1489	0.50	0.97

(e) 1000°C

Atoms	Sites	C.N. (block)*	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	P**
Ba	2d	XII(R)	2/3	1/3	1/4	0.34	0.98
Fe1	2a	VI(S)	0	0	0	0.50	0.99
Fe2	4e	V(R)	0	0	0.2565	0.74	0.50
Fe3	4f <sup>IV</sup>	IV(S)	1/3	2/3	0.0275	0.43	1.00
Fe4	4f <sup>VI</sup>	VI(R)	1/3	2/3	0.1902	0.49	1.00
Fe5	12k	VI(R-S)	0.1687	0.3375	-0.1082	0.44	0.99
O1	4e	(R)	0	0	0.1499	0.50	0.99
O2	4f	(S)	1/3	2/3	-0.0544	0.70	0.99
O3	6h	(R)	0.1772	0.3545	1/4	0.72	1.00
O4	12k	(S)	0.1559	0.3118	0.0519	0.49	0.99
O5	12k	(R)	0.5004	1.0008	0.1486	0.50	0.99

\* coordination number

\*\* site occupation

반응이기 때문에 전이가 낮은 온도에서 이온의 큰 이동 없이 빠르게 일어날 수 있다.<sup>56)</sup> 그리고 이와 같은 빠른 전이과정에서는 이온들이 평형의 위치를 찾아가지 못하며, 낮은 온도는 이온이 확산할 수 있는 충분한 활성화에너지를 제공할 수 없다.<sup>12)</sup> 한편 바륨페라이트의 결정구조는 Fig. 3과 같이 단위격자가 2분자(BaFe<sub>12</sub>O<sub>10</sub>)와 10개의 산소층으로 구성되어 있으며, c축을 따라 산소와 바륨이 육방조밀충진 배열을 하고 있는 R-block(BaFe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>의 조성)과 스피넬 형태의 배열을 하고 있는 S-block(Fe<sub>6</sub>O<sub>8</sub>의 조성)이 ...R\*S\*[RSR\*S\*]RS 형태로 반복되어 있다 (\*는 block이 c축을 중심으로 180° 회전하여 형성된 배

열).<sup>13)</sup> 따라서 육방조밀구조로 쌓인 산소층과 산소 6배 위자리의 2/3를 철이 차지하는 형태의 결정구조를 갖고 있는 헤마타이트가 바륨페라이트로 전이되면, R-block에서 바륨이 산소와 같이 결정구조의 골격을 이룬 형태, S-block의 스피넬 형태, 산소를 4배위(Fig. 3의 Fe3) 및 5배위(Fig. 3의 Fe2)하고 있는 철 등의 구조가 새로 형성되며, 이들 구조에 참여하는 이온들의 자리 차지율이 다른 이온에 비하여 낮게 나타날 것이다.

바륨페라이트의 열처리온도에 따른 양이온과 산소들의 자리 차지율의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 600°C에서 열처리된 시료는 산소 5배위 Fe2(포화 자리 차지율

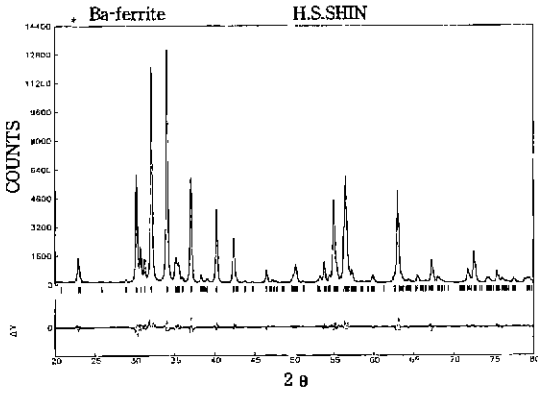


Fig. 2. X-ray Rietveld refinement profile of Ba-ferrite prepared by the heat-treatment at 800°C

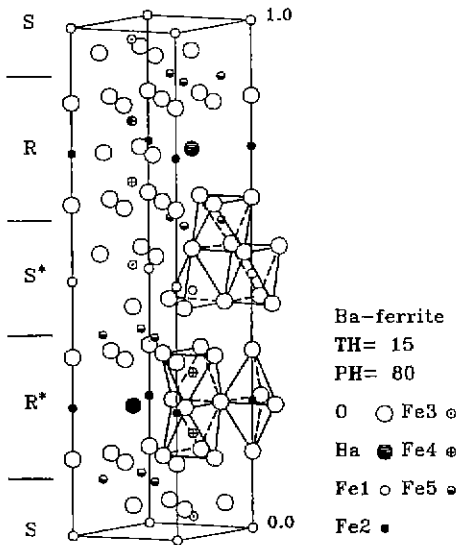


Fig. 3. Perspective illustration of Ba-ferrite structure.

0.5)와 4배위 Fe3. 그리고 12배위 바륨의 자리 차지율이 낮게 나타났다. 그리고 열처리온도가 증가함에 따라 자리 차지율은 점차 증가하였으며, 800°C에서는 이온의 크기가 작아서 확산이 비교적 용이한 철이 포화되어 S-block이 거의 완전해졌다. 그러나 이온의 크기가 산소보다 큰 바륨(이온반경 O[VI]=1.40 Å, Ba[XII]=1.60 Å)<sup>14)</sup>이 포함된 R-block은 바륨의 산소골격내로의 확산이 낮아 800°C까지 바륨과 바륨을 둘러싼 산소 O3, O4가 낮은 자리 차지율을 나타내어 불안정하였으며, 바륨 주위의 산소들은 900°C 이상의 높은 열처리온도에서 자리 차지율이 포화되었다.

바륨페라이트의 열처리온도에 따른 격자정수의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 바륨페라이트의 격자정수는 단결정에서 a=5.8920 Å, c=23.183 Å<sup>15)</sup>으로 보고되어 있다.

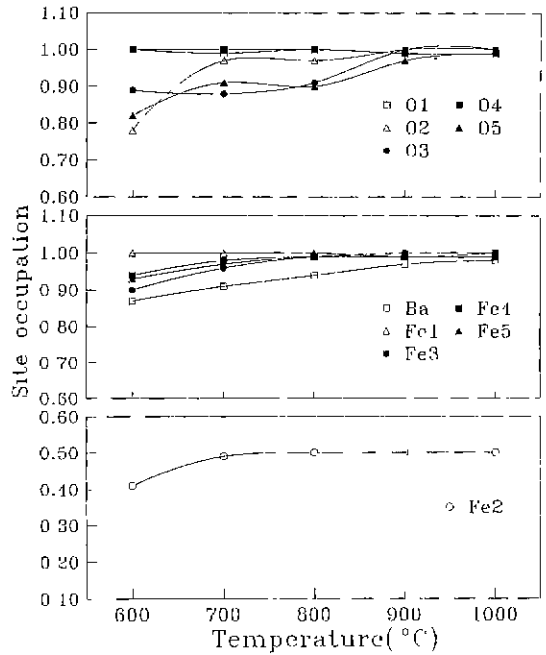


Fig. 4. Site occupations of cations and oxygens in Ba-ferrites.

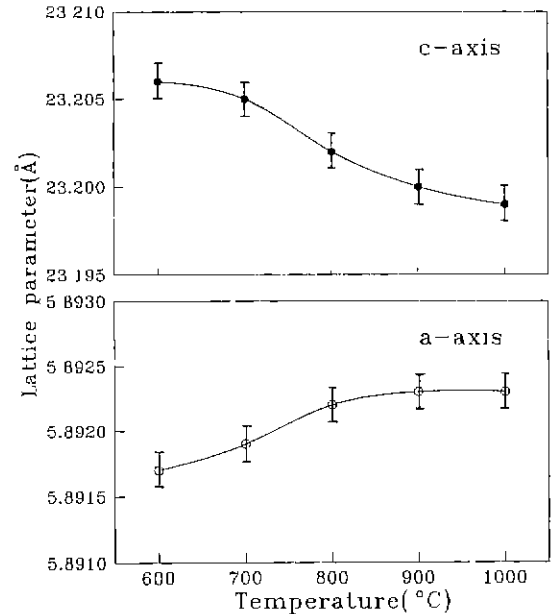


Fig. 5. Lattice parameters of Ba-ferrites.

본연구의 격자정수의 크기는 a축은 단결정과 비슷하였으나, c축은 0.1% 정도 크게 나타났다. 그리고 바륨페라이트 구조에서 철이 거의 포화되는 800°C까지 a축은 약간 증가하였으며, c축은 감소하였으나, 그 이상의 온도

에서는 거의 일정하였다. 또한 온도에 따른 변화가  $c$ 축이 더 크게 나타났다.

헤마타이트에서 바륨페라이트가 생성되는 과정에서 결정구조의 골격을 이루는 산소층 사이의 미끄러짐은 필연적으로 따른다. 육방조밀구조의 헤마타이트는  $c$ 축을 따라  $\cdots ABABAB \cdots$  형태의 산소층 배열을 하고 있지만, 바륨페라이트는 입방조밀구조와 육방조밀구조가 혼합된  $ABABACBCBC \cdots$  형태의 산소층 배열을 하고 있다. 따라서 S-block의 두 산소층 사이가 바륨페라이트 생성과정에서 미끄러졌다고 생각할 수 있으며, 그 과정을 입방조밀구조의 마케마이트( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )가 헤마타이트( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )로 전이<sup>16)</sup>하는 과정의 반대 형태로 고려할 수 있다. 이 경우에는 헤마타이트가 바륨페라이트로 전이되는 순간 산소층과 산소층 사이가 미끄러지면서 결정  $c$ 축이 늘어나게 된다. 그리고 열처리온도의 증가와 함께 원자들이 안정된 위치를 찾으면서  $c$ 축은 서서히 감소하고, 그와 같은 영향이 적은  $a$ 축은 격자정수의 변화가 상대적으로 작게 나타난다. 또한 원자들이 제 위치를 찾아 결정구조가 비교적 안정되는 800°C 이상의 열처리 온도에서는 격자정수가 거의 일정해지게 된다.

### 3.3. 입자크기와 자기적특성

여러온도에서 열처리된 바륨페라이트의 입자크기와

형태를 투과 및 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 600°C에서 열처리된 바륨페라이트 시료는 전자현미경으로 관찰한 평균 입자크기가 80 nm 정도로 비교적 균일한 판상입자(축비 4:1)였다. 그리고 800°C에서 열처리된 시료는 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 크기로 600°C에서 열처리된 시료에 비하여 입자의 성장이 두드러지지는 않았다. 그러나 열처리온도가 900°C 이상이 되면 입자가 0.5  $\mu\text{m}$  이상으로 급격히 성장하며, 입자간 소결현상도 나타났다. 그리고 1000°C에서 열처리된 시료는 입자 직경이 거의 2  $\mu\text{m}$ 에 이르고 있었다.

바륨페라이트가 생성된 600°C 이상의 온도에서 열처리한 시료들의 포화자화와 보자력을 Fig. 7에 나타내었다. 내인적 특성인 포화자화는 열처리온도가 증가함에 따라 구조가 완전해질 때까지 계속 증가한다. 그러나 보자력은 자성입자가 임계단자구의 크기일 때까지 증가하다가 감소하는 형태를 나타낸다.<sup>17)</sup> 본연구에서는 자성이온인 철이 거의 포화되는 800°C까지 포화자화가 증가하였으며, 800°C에서는 포화자화가 68 emu/g으로 바륨페라이트의 상온 이론 포화자화 72 emu/g<sup>17)</sup>의 94%였다. 그리고 그 이상의 열처리온도에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있어 800°C에서 자기적으로나 구조적으로 거의 안정됨을 알 수 있었다. 또한 보자력은 800°C에서 최대값인 6100 Oe를 나타내었기 때문에 그 온도 이하

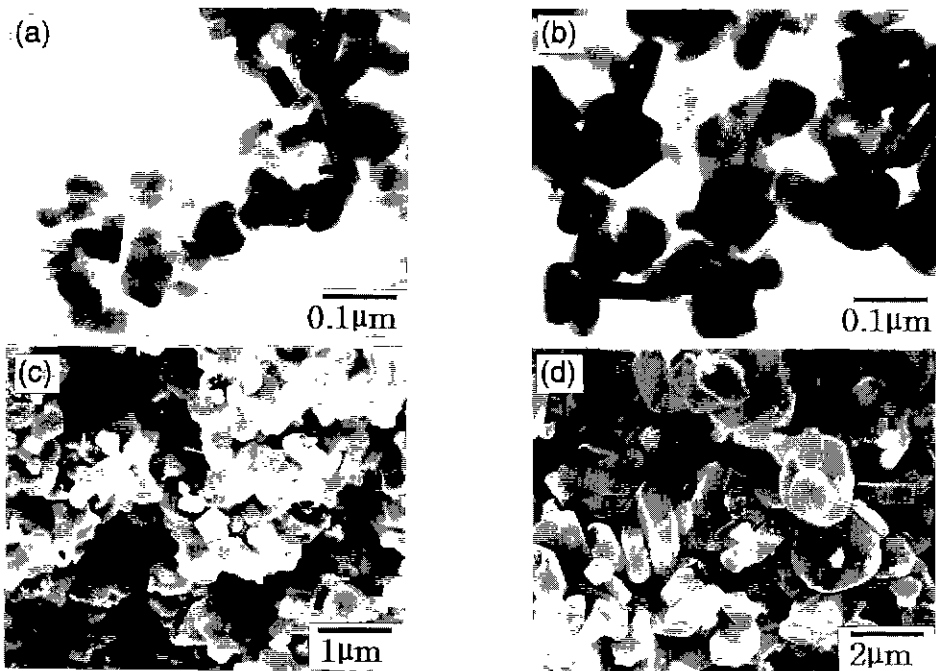


Fig. 6. Electron micrographs of Ba-ferrites prepared by heat-treatment at various temperatures. (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1000°C

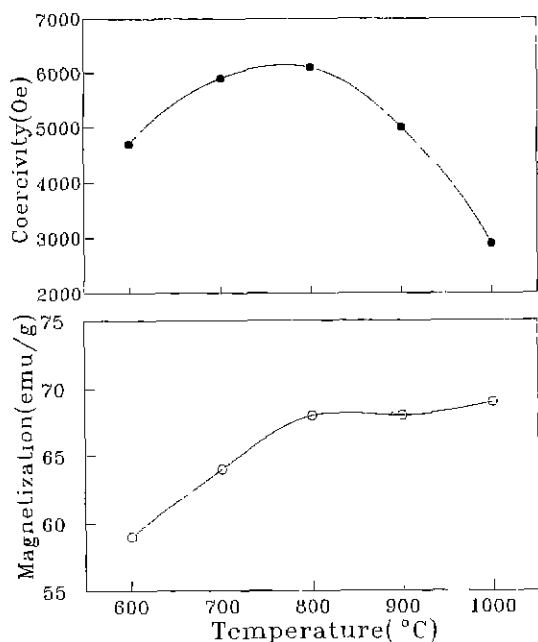


Fig. 7. Saturation magnetizations and coercive forces of Ba-ferrites.

에서 열처리된 바륨페라이트는 단자구 입자라고 판단되었다.

### 3.4. 열처리 온도

바륨페라이트를 자기기록매체로 이용하기 위해서는  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 단자구 입자로 제조하여야 한다.<sup>23)</sup> 그러나 제조된 바륨페라이트가 불완전하거나 안정성이 떨어지게 되면 실용재료로서의 내구성이나 수명에 문제가 있기 때문에, 구조의 안정성이 함께 검토되어야 한다. 그리고 기록매체인 입자가 고분자와 혼합되어 사용되기 때문에 입자의 분산성도 고려하여야 한다. 본연구에서의 바륨페라이트는  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리하면 바륨을 포함한 R-block이 구조적으로 약간 불완전하지만, 철이온이 포화되고, S-block이 비교적 완전해지며, 격자정수도 거의 일정해졌다. 또한 바륨페라이트의 완전성의 척도가 될 수 있는 포화자화가 거의 최대값에 접근하고 있었다. 한편 바륨페라이트 입자는 열처리온도  $800^\circ\text{C}$ 까지는  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 크기를 유지하지만, 그 이상의 온도에서는 크게 성장하였다. 그리고 분산성에 영향을 주는 입자간 소결도 관찰되었으며, 바륨페라이트는 단자구 입자가 되었다. 따라서 본연구와 같이 공침-산화법으로 제조된 바륨페라이트는 구조의 안정성, 입자의 크기, 자기특성 등을 고려하여  $800^\circ\text{C}$  부근에서 열처리하여야 한다고 판단되었다.

## 4. 결 론

바륨페라이트( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )를 공침-산화법으로 합성하였다. 그리고 열처리온도에 따른 결정구조 변화를 X-선 회절무늬의 Rietveld분석과 전자현미경 관찰, 자기적 성질 등으로 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $80 \text{ nm}$  크기의 바륨페라이트가 헤마타이트( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )를 거쳐  $600^\circ\text{C}$ 에서 생성되었으나, 산소 4배위 및 5배위 철, 바륨 등의 자리 점유율이 낮은 불완전한 구조를 갖고 있었다.
2. 열처리온도의 증가에 따라 양이온의 점유율과 포화자화는 증가하였으며, 결정 c축은 감소하는 변화를 나타냈다.
3.  $800^\circ\text{C}$  이상의 열처리 온도에서는 바륨페라이트의 구조가 비교적 안정되었으며, 입자가 급격히 성장하는 현상을 나타냈다. 그러나 큰 이온인 바륨과 주변 산소들은 높은 온도까지 불완전한 상태를 유지하고 있었다.
4. 바륨페라이트는 입자의 큰 성장없이 결정구조가 비교적 안정되는  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리되어야 한다고 판단되었다.

## REFERENCES

1. J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter and G. W. Van Onsterhout, "Ferroxdure, a Class of New Permanent Magnet Materials," *Philips Tech. Rev.*, **13**(7), 194-208 (1951/1952).
2. H. Hübner, "Hexagonal Ferrites from Melts and Aqueous Solutions-Magnetic Recording Materials," *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **21**, 270-282 (1982).
3. Y. Koike and O. Kubo, "Ba-ferrite Particles for Perpendicular Magnetic Recording Media," *Ceramics Jpn.*, **18**(10), 839-845 (1983).
4. P. Gerard, E. Lacroix, G. Marest, B. Blanchard, G. Rolland, B. Rolland and B. Bechevet, "Crystallization Phenomena in Thin Films of Amorphous Barium Hexaferrite," *Solid State Commu.*, **71**(1), 57-62 (1989).
5. 신형섭, 권순주, 손진균, 김대영, "바륨페라이트 미세분말의 제조방법," 대한민국 특허등록 065365호, 1993.
6. H. S. Shin and S.-J. Kwon, "Low Temperature Synthesis of Barium Ferrite Particles with Modified Coprecipitation Method," *Jpn. Soc Powder & Powder Metal*, ICF 6th, 1402-1405 (1992).
7. W. Roos, "Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(11-12), 601-603 (1980).
8. K. Haneda and A. H. Morrish, "Magnetic Properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Small Particles," *IEEE Tran., Magn.*, **25**(3), 2597-2601 (1989).
9. H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nu-

- clear and Magnetic Structures," *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
10. F. Izumi, "Rietan, a Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-ray and Neutron Diffraction Patterns," *Rigaku J.*, **6**(1), 10-19 (1989).
  11. "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. A, D. Reidel Pub., Dordrecht, 1987.
  12. V. K. Sankaranarayanan, Q. A. Pankhurst, D. P. E. Dickson and Johnson, "An Investigation of Particle Size Effects in Ultrafine Barium Ferrite," *J. Magnet. Magnetic Mater.*, **125**, 199-208 (1993).
  13. H. Kojima, "Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure," pp. 189-304 in *Ferromagnetic Materials Vol. 3*, Ed by E.P. Wohlfarth, North-Holland Pub., Amsterdam, 1982.
  14. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Cryst.*, **B25**, 925-946 (1969).
  15. X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras and J. Joubert, "X-Ray Analysis of the Structural Dynamic Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexagonal Ferrite at Room Temperature," *J. Sol. State Chem.*, **56**, 171-181 (1985).
  16. S. Kachi, K. Momiyama and S. Shimizu, "An Electron Diffraction Study and a Theory of the Transformation from  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Jpn. J. Phy Soc.*, **18**(1), 106-116 (1963).
  17. 岡本祥一, 近桂一郎, "マグネトセラミックス", pp. 128, 214, 技報堂出版, 東京, 1985.