

## 소금-촉매에 의한 M형 Barrium Ferrite의 제조 및 Mössbauer 분광학적 연구

이충섭 · 권동욱

부경대학교 물리학과  
부산광역시 남구 대연동 599-1, 608-737

권해웅

부경대학교 재료공학과  
부산광역시 남구 대연동 599-1, 608-737

(1998년 10월 26일 받음, 1999년 1월 10일 최종수정본 받음)

육방구조의 M형  $BaFe_{12}O_{19}$ 를 NaCl를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 질소가스 분위기와 공기 중에서 여러 온도로 가열하여 고상반응법으로 제조하였다. X-선 회절법과 Mössbauer 분광법에 의하여  $BaFe_{12}O_{19}$ 상과  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 공존 정도를 알아냈다. 동일한 조건에서 NaCl를 첨가한 경우가 NaCl를 첨가하지 않은 경우 보다  $\alpha-Fe_2O_3$ 상이 적음을 확인하였다.

### I. 서 론

육방구조의 M형  $BaFe_{12}O_{19}$ 는 제조방법과 열처리 온도에 따라서 입자의 크기가 결정되고 자성원자인 Fe원자의 일부를 천이금속 원자로 대체하면 초미세입자를 얻을 수 있음이 보고되고 있다[1]. 또한 자기 이방성과 입자의 모양을 이용한 고밀도 자기기록 및 수직기록 매체의 물질로 각광받고 있다.  $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$ (Me; 천이금속 원자)의 제조방법 및 열처리 온도와 치환원자의 종류에 따라서 포화자화, 잔류자화, 보자력 등이 조절될 수 있다[2, 3].

치환원자중 Co-Ti와 Co-Sn은 포화자화의 변화없이 보자력의 감소에 기여함을 보고하였고 이는 입자의 크기감소에 의한 것으로 알려져 있다[3, 4]. 수직 자기기록의 조건은 자기Tape 및 floppy disk인 경우 입자의 자기이방성을 어떻게 수직으로 배향하느냐에 달려있다. 특히  $BaFe_{12}O_{19}$ 의 경우는 보자력이 너무 커서 수직 자기기록에는 부적합하다. 보자력의 크기는 단일자구인 입자의 크기에 의하여 결정되고, 크기가 작을 수록 보자력은 작아진다. 그러나 입자의 크기가 임계크기에 도달하면 초상자성효과의 출현으로 자기기록에는 사용할 수 없게 된다.

크기가 작은 입자를 제조하는 다른 방법은  $BaFe_{12}O_{19}$ 의 열처리온도를 낮추는 것이고[5] 이를 위하여 NaCl

촉매의 사용이 보고되었다[6]. 그러나 낮은 열처리온도에서도 단일상의  $BaFe_{12}O_{19}$ 를 얻어야만 하고, 다른상의 존재에 의한 잔류자화나 보자력의 변화를 기대해서는 안된다. 본 연구에서는 자기기록매체 개발에 중점을 두기 보다는 NaCl 촉매를 사용하는 경우와 사용하지 않는 경우, 그리고 열처리 분위기 및 온도에 따라서  $BaFe_{12}O_{19}$ 상과  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 공존 정도를 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 알아내고자 한다.

### II. 실험사항

$BaFe_{12}O_{19}$ 는 순도 99.995 %의  $\alpha-Fe_2O_3$ 분말과  $BaCO_3$  분말을 적정 당량비로 혼합하여 알약모양으로 압착하였다. 열처리는 전체시료에 대하여 13 %의 NaCl를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 알약모양의 시료를 800 °C 및 1000 °C의 질소가스 분위기와 공기 중에서 48시간 유지한 후 전기로 내에서 자연 냉각하여 실온까지 내렸다. 이렇게 얻어진 시료중 NaCl를 첨가한 시료는 증류수로 세척하였다. 시료명은 조건 [NaCl첨가여부]-[열처리 온도][질소가스 또는 공기]에 따라서 NaCl-800N, NaCl-800A, NaCl-1000N, NaCl-1000A, 800N, 800A, 1000N, 1000A으로 부르기로 한다.

X-ray 회절은 분말법으로  $CuK\alpha$ 와 Ni filter를 사용하여 분당 0.5°의 slow scanning으로 분해능을 높였다. 각



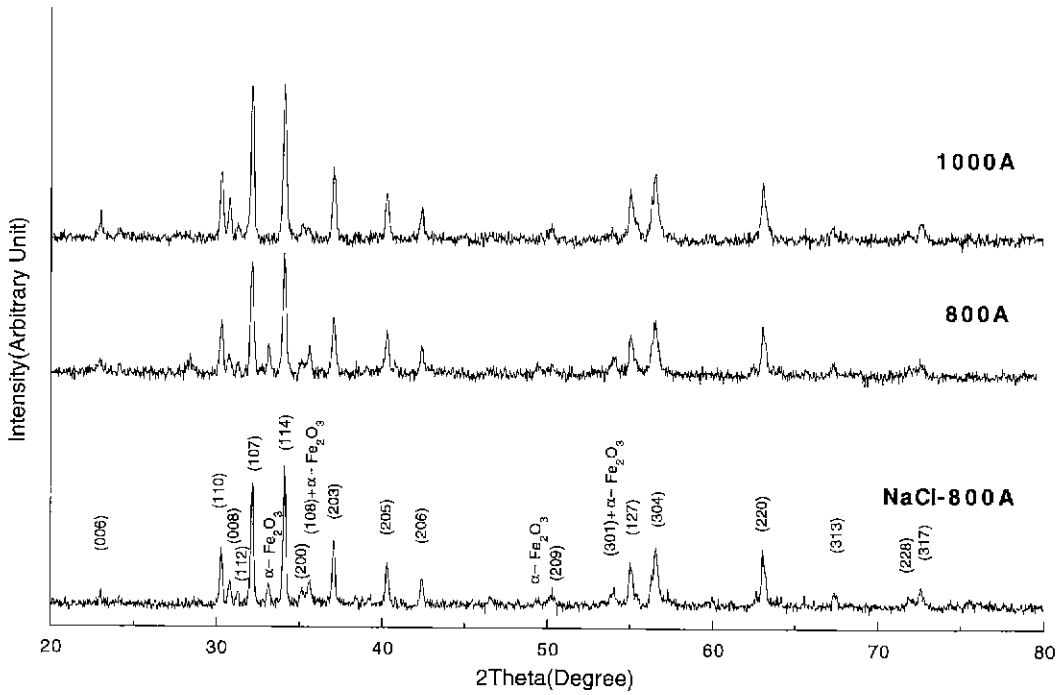


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NaCl-800A, 800A, and 1000A at RT.

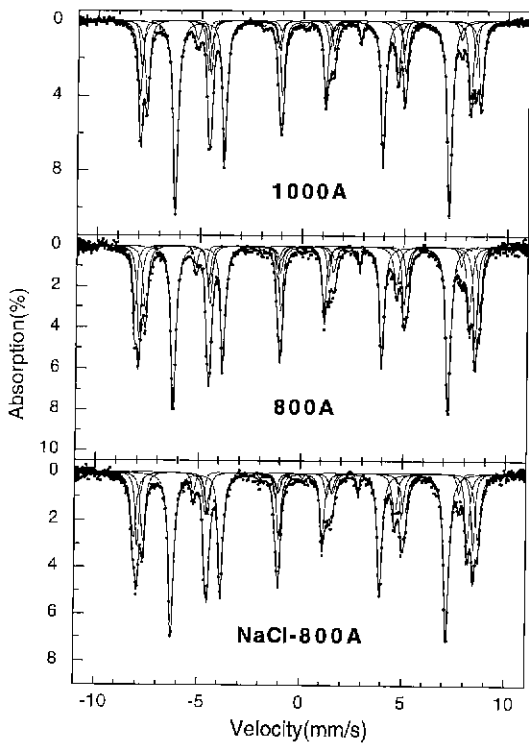


Fig. 3. Mössbauer spectra of NaCl-800A, 800A, and 1000A at RT.

다른 연구결과와도 잘 맞는다[1].

Fig. 3과 Fig. 4는 실온에서 취한 Mössbauer spectrum의 몇가지를 나타낸 것이다. 검은 원형점은 측정 data이고 data점 위의 실선은 fitting한 결과를 나타낸 것이다. 가는 실선은 각 성분의 subspectrum으로 5개의 sextet에 해당된다. 된다. 각 subspectrum은 magneto-

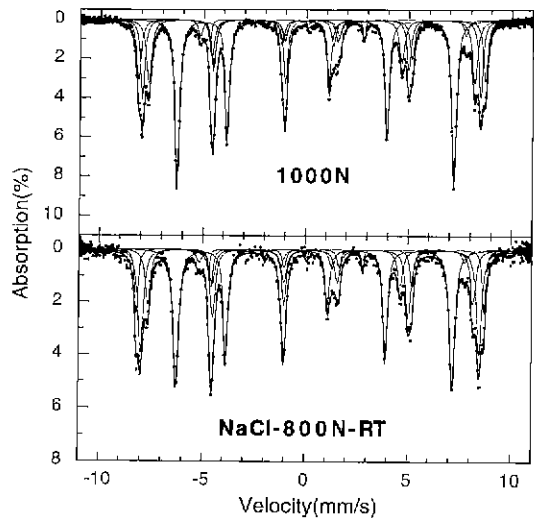


Fig. 4. Mössbauer spectra of NaCl-800N and 1000N at RT.

plumbite에 대한 Wyckoff의 notation[7]으로 나타낸 12k, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 2a, 2b에 들어있는 철 이온에 의한 것이고, 아래 식의 제한조건으로 fitting한 것이다.

$$I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1 \text{ \& } I_j = I_{7-j} ; \Gamma_j = \Gamma_{7-j} \quad (3)$$

여기서  $\Gamma_i$ 는 선향,  $I_i$ 는 흡수선의 강도를 나타낸 것이고  $i$ 는 속도가 제일 적은 것 부터 1, 2, ...에 대응된다.

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 단일상 시료 NaCl-1000N, NaCl-1000A, 1000A에 대한 스펙트럼 분석결과와 평균치는 Table I 과 같고 각 시료의 Mössbauer parameter는 표에 나타난 오차범위 내에서 일치한다. Table I에서 다섯가지 자리에 대한 isomer shift가 0.27-0.38 mm/s이므로 철 이온의 전하상태는 모두 +3가 상태에 있음을 의미한다. Fig. 1과 Fig. 2의 X-ray 회절도에 나타난  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 magnetic hyperfine field[8]는 실온에서 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 (2a)자리의 것과 일치하여 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 공존하는 NaCl 800N, 1000N, NaCl-800A, 800A의 경우에도 5개의 sextet로 fitting하였다. 상대적인 세기를 제외한 모든 Mössbauer parameter는 Table I과 일치하였다.

단일상의 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>시료에 대한 Table I에서 (2a)자리

의 상대적인 세기를 기준으로하여, NaCl-800N, 1000N, NaCl-800A 및 800A 시료의 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 상대적인 세기를 계산한 결과는 Table II와 같다. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>상에 대한 site별 상대적 세기는 이상적인 경우의 Fe원자 site점거율과 측정오차 범위내에서 대체로 일치함을 알 수 있다. (2b)자리의 경우에 이상적인 상대적 세기와 차이가 나는 이유는 Fig. 3과 Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 (2b)자리의 세기가 너무 작고, quadrupole shift 가 magnetic hyperfine field에 비하여 매우 작은 경우에 적용되는 식(3)의 제한조건[9]을 사용한 때문이다(Table I 참조).

Table II에서 알 수 있는 것처럼, 열처리 온도가 같으면 질소가스 분위기 보다 공기 분위기에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 생성이 적다. 동일한 열처리 온도와 가스 분위기에서는 NaCl을 첨가한 경우가 NaCl을 첨가하지 않은 경우보다  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 생성이 적음을 알 수 있다. Hanawa 등과 Dufour 등이[6] 주장한 NaCl을 촉매로 사용한 시료의 포화자화 증가는 NaCl촉매로 인해 반강자성의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 생성이 억제되었기 때문이며 이결과와 일치한다. 자기 moment와 같은 거시적 자기특성을 측정할 경우에  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 공존 정도를 알아야 함이

**Table I.** Magnetic hyperfine field (H), isomer shift (IS), quadrupole shift (QS), and relative area (RA) for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> at RT. All parameters are the mean values for NaCl-1000N, NaCl-1000A, and 1000A samples. IS is relative to Fe metal.

Site (Notation)	Spin direction	H (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	RA (%)
Octahedral (12k)	↑	419	0.36	0.21	50.5
Octahedral (2a)	↑	509	0.36	0.02	8.2
Octahedral (4f <sub>2</sub> )	↓	519	0.38	0.09	16.0
Tetrahedral (4f <sub>1</sub> )	↓	493	0.27	0.11	20.3
Trigonal bipyramidal (2b)	↑	403	0.30	1.10	5.0
(Error)		±3	±0.02	±0.02	±3.0

**Table II.** Relative Intensity of subspectra for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and hematite in samples NaCl-800N, 1000N, NaCl-800A, and 800A at RT

Site (Notation)	Spin direction	Relative Intensity (%)				
		NaCl-800N	1000N	NaCl-800A	800A	Ideal
Octahedral (12K)	↑	51.5	48.2	48.1	49.5	50.0
Octahedral (2a)	↑	8.4	9.1	8.4	8.4	8.3
Octahedral (4f <sub>2</sub> )	↓	14.8	17.1	20.9	16.3	16.7
Tetrahedral (4f <sub>1</sub> )	↓	20.1	21.1	18.2	20.7	16.7
Trigonal bipyramidal (2b)	↑	5.2	4.5	4.4	5.1	8.3
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Hematite		28.9	11.1	8.1	16.3	***
(Error)		±3.0	±3.0	±3.0	±3.0	***

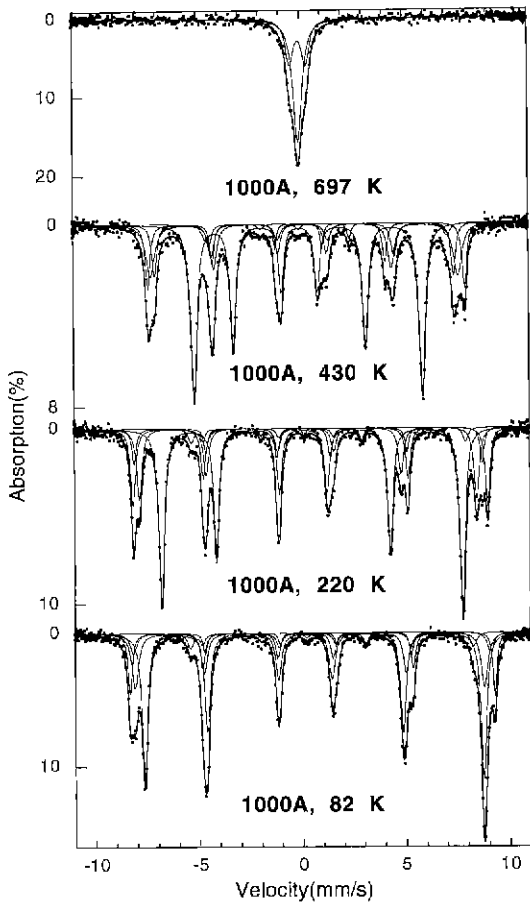


Fig. 5. Mössbauer spectra of 1000A at various temperatures.

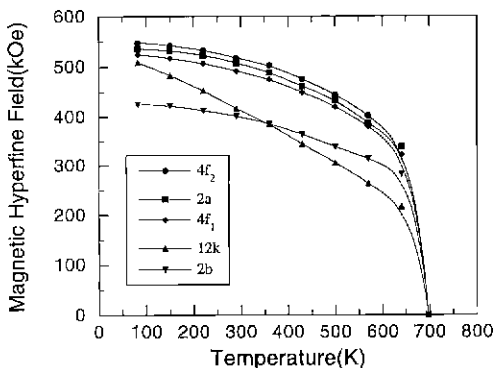


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields for  $BaFe_{12}O_{19}$ .

필수적이다.

Fig. 5와 Fig. 6에는 단일상의  $BaFe_{12}O_{19}$  시료 1000A에 대한 Mössbauer spectrum과 magnetic hyperfine

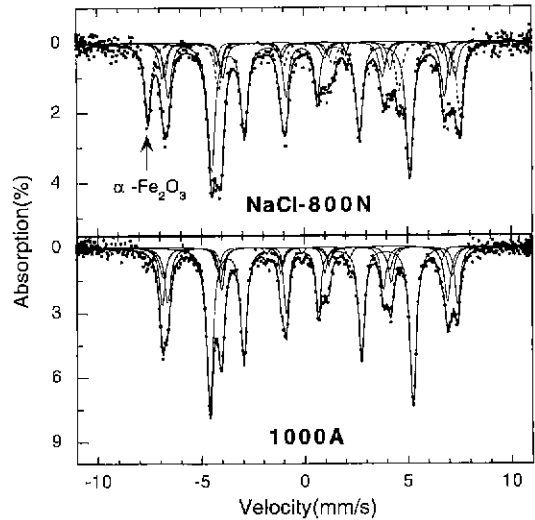


Fig. 7. Mössbauer spectra of NaCl-800N and 1000A at 500 K.

field의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 온도가 증가함에 따라서 magnetic hyperfine field가 사라지는 Néel온도 이상에서의 Mössbauer spectrum은 상자성에 의한 quadrupole doublet와 singlet으로 나타나고  $BaFe_{12}O_{19}$ 의 Néel온도는  $697 \pm 2$  K로 결정하였다.

$\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite)의 Néel온도는 955 K이므로[10], Fig. 7에는  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 출현을 볼 수 있는 시료 NaCl-800N와 비교를 위한 시료 1000A에 대한 500K에서의 Mössbauer spectrum을 나타냈다. NaCl-800N에서 점선이  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 subspectrum에 대응되는 것이다.

## VI. 결 론

$BaFe_{12}O_{19}$ 를  $\alpha-Fe_2O_3$ 분말과  $BaCO_3$ 분말을 적정 당량 비로 혼합하여 고상반응법으로 제조한 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 고상반응에서 열처리온도가 높을수록  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 생성이 작다.
2. 동일한 열처리온도에서는 질소가스 보다 공기분위기에서 열처리하는 경우에  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 생성이 작다.
3. 동일한 열처리온도 및 가스분위기에서는 NaCl을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다  $\alpha-Fe_2O_3$ 상의 생성이 작다.

### 감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비와 1997년도 교육부 학술연구조성비(BSRI-1997-2455)에 의하여 연구되었음.

### 참 고 문 헌

[1] H. Kojima, *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wolfarth, North-Holland, Amsterdam (1982), Vol.3, p. 305.  
 [2] T Fujiwara, *IEEE Trans. Magn.* **23**, 3125(1987).  
 [3] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Zheng Yang, and Hua-Xian Zeng, *J. Appl. Phys.* **75**, 5556(1994).

[4] X. Batle, M. Garcia del Muro, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* **55**, 6440(1996).  
 [5] H. S. Shin and S. J. Kwon, *Ferrites: Proceeding of ICF 6*, 1402(1992).  
 [6] K. Hanawa, H. Sakai, and A. Simizu, *Ferrites: Proceeding of ICF 6*, 1395 (1992); R. Latorre, J. Dufour, J. García. E. M. Alcalá C. Negro, and F. López-Mateos, *J. Phys. IV France* **7**, C1-85(1997).  
 [7] R. W. G Wyckoff, *Crystal Structures* (John-Wiley and Sons, New-York (1965), Vol. III, p. 497.  
 [8] L. Tobler, W Kündig, and I. Savic, *Hyperfine Int.* **10**, 1017 (1981).  
 [9] R. L. Collins and J. C. Travis, *Mössbauer Effect Methodology*, edited by I. J. Gruverman, Plenum, New-York, 1967. Vol.3, p. 123.  
 [10] A. H Morrish, *Canted Antiferromagnetism:Hematite*, World Scientific, London (1994), p. 52.

## The Preparation and Mössbauer Study of M-type Barrium Ferrite using Salt-Catalysis Method

**Choong-Sub Lee and Dong-Wook Kwon**

*Department of Physics, Pukyong National University, Pusan, 608-737 Korea*

**Hae-Woong Kwon**

*Department of Material Engineering, Pukyong National University, Pusan, 608-737 Korea*

(Received 26 October 1998, in final form 10 January 1999)

Hexagonal M-type barium ferrite ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) was prepared by a direct solid state reaction between  $BaCO_3$  and  $\alpha-Fe_2O_3$  powders at temperatures ranging from 800 to 1000 °C in a nitrogen or air environment. The effects of NaCl on phase transformation of mixture of  $BaCO_3$  and  $\alpha-Fe_2O_3$  to  $BaFe_{12}O_{19}$  were studied using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. Regardless of the environment for heat treatment or the added NaCl, two phases, BaFe and  $\alpha-Fe_2O_3$ , coexist for samples heat treated at 800 °C, but a single phase was observed from samples heat treated at 1000 °C in both air and nitrogen environments. It was found that the addition of NaCl reduced the amount of  $\alpha-Fe_2O_3$  phase.