

Cobalt가 치환된 Barium Ferrite 분말 제조 시 자기적 특성변화

엄명현¹, 연제욱¹, 이차진², 하범용^{3*}

¹공주대학교 화학공학부, ²에이치엔에스하이텍, ³영진전문대학교 신재생에너지전기계열

Changes in Magnetic Properties When Manufacturing Cobalt-substituted Barium Ferrite Powder

Myeong-Heon Um¹, Je-Uk Yeon¹, Cha-Jin Lee², Beom-Yong Ha^{3*}

¹Division of Chemical Engineering, Kongju National University

²H&S Hightech Corporation

³Department of Renewable & Electrical Engineering, Yeungjin University

요약 본 연구에서는 Sol-Gel 방법을 이용하여 단일상의 Barium ferrite 분말을 제조하였으며, 이때 Ba에 대한 Fe(Fe/Ba)의 몰비와 열처리 온도를 달리하여 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 실험조건을 찾고자 하였다. 또한 고밀도 자기기록매체에 사용되기 위한 2.5 ~ 5.5 kOe 크기의 보자력을 가지는 ferrite 미립자 제조를 위해 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 cobalt를 첨가제로 하여 cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조하고 이들에 대한 자기적 특성 변화를 조사하였다. 제조된 Barium ferrite의 결정구조 및 단일상의 합성여부를 확인하기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD), Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis(TG-DTA), Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)을 이용하여 분석하였으며, 화학적 구조와 조성의 분석을 위해 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), Energy Dispersive X-Ray Spectrometer(EDS)를 사용하였다. 또한 Vibrating Sample Magnetometer(VSM)을 통해 cobalt가 치환된 Barium ferrite 분말의 보자력을 측정하였다. 그 결과 단일상의 Barium ferrite는 Fe/Ba의 몰비가 10, 900 °C의 열처리 온도에서 가장 잘 합성되었다. Co의 첨가량이 증가할수록 보자력은 감소하였으며 Fe에 대한 Co(Co/Fe)의 몰비가 0.16 이내 일 때, 고밀도 자기기록매체에 사용할 수 있는 보자력 값인 2.5 ~ 5.5 kOe를 가지는 Barium ferrite가 합성되었다.

Abstract Single-phase barium ferrite powder was synthesized using the sol-gel method. At this time, an attempt was made to find the optimal experimental conditions for the production of single-phase barium ferrite by varying the Fe to Ba molar ratio (Fe/Ba) and the heat treatment temperature. In addition, cobalt-substituted barium ferrite particles were prepared using cobalt, which has an excellent effect on coercivity control for the production of ferrite fine particles having a coercivity of 2.5 to 5.5 kOe for use in high-density magnetic recording media. The changes in the magnetic properties of these were investigated. X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) were used to observe the synthesis of single-phase, and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) were used to analyze the chemical structure and composition. The coercivity of the cobalt-substituted barium ferrite powder was measured by vibrating sample magnetometry (VSM). As a result, single-phase Barium ferrites were synthesized when the Fe/Ba molar ratio was 10, and the heat treatment temperature was 900 °C. The coercivity decreased with increasing the amount of Co added. Barium ferrite, having a coercivity of 2.5 to 5.5 kOe for use in high-density magnetic recording media, was synthesized when the Co to Fe(Co/Fe) molar ratio was less than 0.16.

Keywords : Barium Ferrite, Coercivity, Sol-Gel Method, Cobalt, Magnetic Properties

*Corresponding Author : Beom-Yong Ha(Yeungjin University)

email: hby1732@naver.com

Received August 20, 2020

Accepted October 5, 2020

Revised September 28, 2020

Published October 31, 2020

1. 서론

최근 산업의 정보화가 빠르게 진행됨에 따라 그만큼 기록해야 할 정보의 양이 점차 많아지고 있어 기록 장치의 대용량화, 고밀도화의 요구가 증대되고 있다. 현재 대표적으로 알려진 정보저장 방법으로는 자기 기록 방식, 광 기록 방식, 비휘발성 메모리 반도체 기록 방식 등 3대 기술이 있다. 그 중 자기 기록 방식이 반도체 기록 방식에 비해 단일정보(1 bit) 당 가격이나 저장용량 면에서 훨씬 우수하며, 또한 광 기록 방식에 비해 정보 입출력 속도와 저장용량 면에서 우위에 있으면서도 가격 면에서 비슷한 수준이기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 자기 기록 방식에서 자성재료는 데이터 저장에 중요한 역할을 하며, 자성물질의 보자력에 따라 자기기록매체의 성질이 달라진다. 장치 내에서 데이터를 기록하고 지우기 위해서는 자성물질의 배열에 변화가 있어야 한다. 이때, 자석의 보자력이 낮으면 정보의 입력과 수정이 쉬워지지만 외부 자기장이나 전기장에 의해 배열이 쉽게 바뀌어 데이터가 망가질 수 있다. 반대로 보자력이 높으면 많은 양의 데이터를 저장하는 것이 가능하지만 배열의 변화가 어려워 고성능의 데이터 기록장치가 요구된다. 이처럼 자성물질의 배열 변화는 보자력에 큰 영향을 받기 때문에 적절한 보자력을 가져야 한다. 일반적으로 고밀도의 정보저장 능력을 가진 자기기록매체에 사용되기 위한 자성 재료의 자기적 특성으로 2.5 ~ 5.5 kOe 크기의 보자력 (coercivity)을 가지는 자성 물질이 요구된다[1-4].

자성 재료인 Barium ferrite($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)는 높은 결정 자기이방성과 보자력을 가지며 화학적 안정성과 부식 저항성이 우수하고 자원적으로 풍부하여 최근 산업 전반에 중요한 영구자석 재료로 널리 이용되고 있다. 뿐만 아니라 고밀도 자기기록매체로도 가장 각광받고 있으며 microwave 주파수 범위에서 전자기파(electromagnetic wave)를 흡수한다[5-7]. Barium ferrite의 결정구조는 마그네토플럼바이트(magnetoplumbite)형 M-type 육방정계(hexagonal) 결정구조로서 공간군은 $P6_3/mmc$ 이며, c축이 자화 용이축(Magnetic easy axis)으로 결정 자기이방성이 높고, 육각판상의 입자는 판상에 수직인 축이 c축과 일치하는 형상이방성을 갖는다. 자기적 성질은 산소이온(O^{2-})을 매개로 Fe^{3+} 이온의 초교환 상호작용을 통해 나타나게 된다[8-11].

이러한 특성으로 인해 Barium ferrite는 주로 영구자석, 자동차 모터용, 스피커용 등 경자성 재료 위주로 실용화되어 오고 있지만, 최근에는 Fe^{3+} 이온 대신 Co나 Ti

치환을 통한 보자력을 낮추는 효과를 이용하여 고밀도 자기기록매체로서의 활용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[12-13]. 한편으로는 이처럼 현재 Barium ferrite 내에 Fe^{3+} 이온 대신 Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} 이온 등을 치환하거나 $\text{Zn}^{2+}-\text{V}^{5+}$, $\text{Zn}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$, $\text{Ir}^{4+}-\text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$, $\text{Co}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ 등의 조합으로 치환하여 보다 우수한 자기적 특성에 대한 연구 또한 세계적으로 활발히 보고되고 있다. 이들의 연구 결과에 따르면, Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} 이온을 치환시켰을 때는 보자력이 크게 증가하였지만 다른 치환체의 경우에는 보자력이 감소하였으며 이러한 보자력 변화의 가장 큰 이유는 결정 자기이방성 때문이라고 보고하고 있다[14-16].

한편, Barium ferrite 분말 제조시 일반적인 세라믹 공정에서는 1300°C 이상의 고온에서 반응시킨 후 분쇄하여 사용하므로 분쇄에 의해 분말 중에 응력이 발생하여 입자크기 및 입도분포가 불균질해지는 단점을 갖고 있다. 이러한 세라믹 공정의 단점을 극복하고자 Barium ferrite 분말의 경우에는 수열합성법, 유리결정화법, Mechanical alloying, Chemical coprecipitation method, Salt-melt method 및 Sol-gel method 등의 방법으로 주로 제조되고 있다[17-22]. 이들 중 특히 Sol-Gel 방법은 복잡한 조성의 시료 제조가 가능하며 고가의 장비가 필요하지 않고 시료가 균질한 조성을 가진다. 뿐만 아니라, 입자의 크기를 작게 만들 수 있고 열처리 온도가 낮으며 비교적 조작이 간단하고 비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 또한 분말 시료와 박막 시료를 동시에 만들 수 있다는 장점도 있다[23].

따라서 본 연구에서도 세라믹 재료합성에 다양한 장점을 가지고 있는 Sol-Gel 방법을 이용하여 일차적으로 단일상의 Barium ferrite 분말을 제조하고자 하였으며, 이때 Ba에 따른 Fe의 몰비와 열처리 온도를 달리하여 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 실험조건을 찾고자 하였다. 또한 이와 아울러 고밀도 자기기록매체에 사용되기 위한 2.5 ~ 5.5 kOe 세기의 보자력을 가지는 ferrite 미립자 제조를 위해 Fe^{3+} 이온 대신 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 cobalt를 첨가제로 하여 cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조하고 이들에 대한 자기적 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 장치

본 연구에서는 Barium ferrite 분말을 합성하기 위하여 Sol-Gel 방법을 이용하였다. 출발 원료 물질로는 $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 을 사용하였으며 모두 일본 JUNSEI 시약이다.

한편 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같으며 heating mantle과 magnetic stirrer를 이용해 가열 및 교반을 진행하고 실험 과정에서 용액의 증발 방지를 위해 환류 냉각기를 이용하였다. 겔의 건조를 위해서는 건조오븐을 사용하였고 고체화된 시료를 소성하는데는 Barnstead사의 Furnace를 이용하였다.

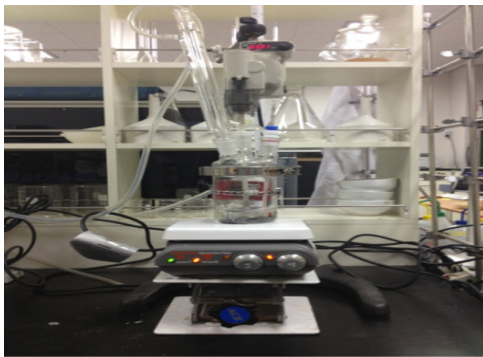


Fig. 1. Experimental apparatus for reaction.

2.2 실험방법

Ba에 대한 Fe의 몰비(Fe/Ba)와 열처리 온도를 달리 하여 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 실험조건을 찾기 위하여 일차적으로 Fe/Ba 몰비(Fe/Ba = 6, 8, 10, 12)를 변화시키며 Ethylene glycol(99.5 %, SAMCHUN) 용매에 용해시켜 80 °C의 온도에서 4시간 동안 가열·교반하여 Sol용액을 제조하였다. 이를 100 °C에서 72시간 건조시키고 이후 전기로를 이용하여 900 °C에서 4시간 소성하였다. 이때 열처리 조건으로는 목표 온도까지의 승온 속도를 4 °C/min로, 목표 온도에서의 온도 유지시간을 4시간으로 행한 후 Barium ferrite 분말을 얻었다. 얻은 분말은 XRD 분석을 통해 단일상의 Barium ferrite가 만들어지는 Ba에 대한 Fe의 몰비(Fe/Ba)를 알고, 이때의 몰비로 열처리 온도에 따른 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위해 소성 온도를 600, 700, 800, 900 °C로 하여 앞선 실험을 반복하였다. 이를 통해 알아낸 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 조건으로 Fe^{3+} 이온 대신 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 cobalt를 첨가제로 하여 cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조하고자 하였다. Fe에 대한

Co(Co/Fe)의 몰비(Co/Fe = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16)를 변화시키며 이에 따른 분말을 얻었다. 시료의 제조 및 실험과정을 Fig. 2에 나타내었다.

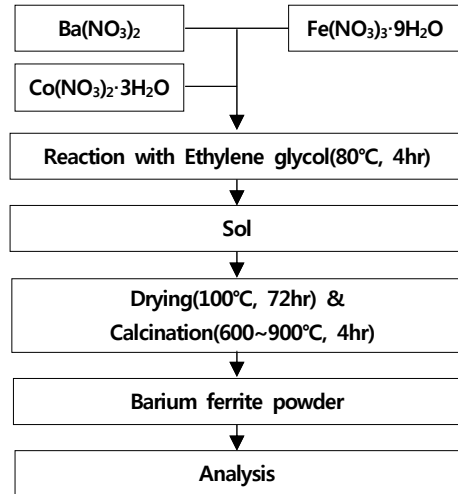


Fig. 2. Experiment procedure of preparing Barium ferrite powders by Sol-Gel method.

2.3 기기분석

2.3.1 결정성 및 상 분석

본 연구를 통하여 얻어진 모든 Barium ferrite 분말의 결정성과 상형성을 확인하기 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, MiniFlex600, Japan)를 사용하였다. 또한, 결정화가 충분히 이루어진 Barium ferrite 분말의 열적 성질 및 온도에 의한 상변화, 열량 및 질량의 변화를 확인하기 위하여 TG-DTA (Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis, Rigaku, TG-DTA 8122, Japan)를 사용하여 측정하였으며, TG와 DTA 곡선을 동시에 확인하였다.

2.3.2 미세구조 분석

600 ~ 900 °C까지의 다양한 열처리에 따른 Barium ferrite 분말의 미세구조와 평균 입자크기를 관찰하기 위해서 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Carl ZEISS, SIGMA500, Germany)을 사용하여 확인하였다.

2.3.3 화학구조와 화학적 조성 정량 분석

Barium ferrite 시료의 화학구조와 금속산화물, 화합물의 결합상태 및 잔존 유기물을 확인하기 위하여

FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, perkinelmer, spectrum100, UK)를 사용하여 측정하였다. 또한, Fe에 따른 Co의 몰비(Co/Fe)를 0.08로 치환한 Barium ferrite 시료에 전자빔을 주사하면 원자 내 전자가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태가 되는데 이 들뜬 전자가 다시 안정화되면서 방출하는 특정 X-선에 의해 물질마다 고유한 에너지 값을 가지게 된다. 이를 통해 디텍터로 수집한 X-선을 세기별로 분류하여 시료의 화학적 조성 정량을 알아보기 위하여 일차적으로 FE-SEM으로 관찰한 후, FE-SEM 장비에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, BRUKER, X-flash4010)를 사용하여 확인하였다.

2.3.4 자기적 특성 분석

본 연구에서 제조한 cobalt가 치환된 Barium ferrite 분말의 보자력을 측정하기 위하여 VSM(Vibrating Sample Magnetometer, LakeShore, 7404, USA)를 이용하여 이들에 대한 자기적 특성 변화를 조사하였으며 상온에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 XRD, TG-DTA 분석을 통한 결정구조 분석

본 연구에서 수행한 단일상의 Barium ferrite가 가장 잘 합성되는 Fe/Ba 몰비를 확인하기 위해 Fe/Ba 몰비를 6, 8, 10, 12로 변화시키며 실험을 진행하였다. 이때, Sol-Gel 방법은, 다른 일반적인 세라믹 공정이 1300 °C 이상의 고온에서 합성해야 하는 것과 달리 저온에서 합성 가능하므로 900 °C에서 열처리를 진행하여 Fe/Ba 몰비에 따른 XRD pattern을 확인하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, Fe/Ba 몰비가 6, 8, 12일 때는 Barium ferrite상은 형성이 되었지만 불순물인 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, BaFe₁₂O₁₉상이 많이 존재하여 단일상의 Barium ferrite가 합성되지 못하였다. 한편, Fe/Ba 몰비가 10일 때는 불순물이 거의 존재하지 않았으며 문헌 값과 비교하였을 때, XRD pattern이 거의 일치함으로써 보아 단일상의 Barium ferrite가 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 실험으로 확인한 단일상의 Barium ferrite가 최적으로 합성되는 최적의 Fe/Ba 몰비를 10으로 고정하고 결정화를 위한 열처리 온도를 600, 700, 800,

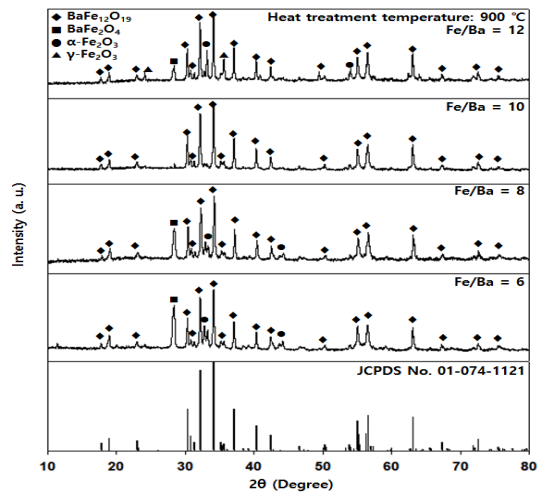


Fig. 3. XRD patterns of Barium ferrite synthesized with different Fe/Ba molar ratios of 6, 8, 10 and 12 calcined at 900 °C.

900 °C로 변화시키며 실험을 진행하여 Fig. 4와 같이 열처리 온도에 따른 Barium ferrite XRD 결과를 얻을 수 있었다.

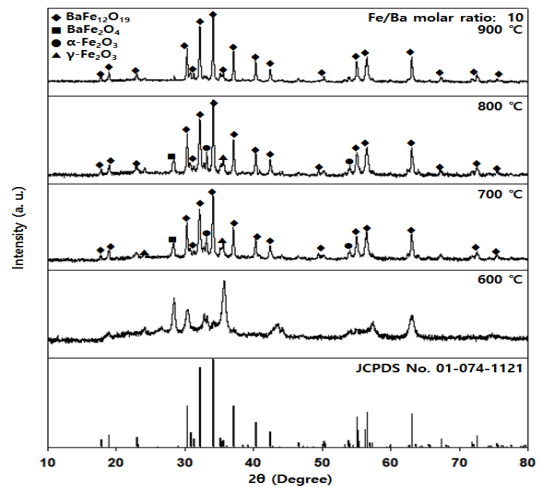


Fig. 4. XRD patterns of Barium ferrite synthesized with Fe/Ba molar ratio of 10 calcined at 600, 700, 800 and 900 °C.

Fig. 4에서 보는 바와 같이, 600 °C에서 열처리한 시료에서는 결정화가 진행되지 않아 Barium ferrite 상이 형성되지 않았고 많은 불순물상이 존재하였으며, Barium ferrite상은 700 °C 이상에서부터 형성되었다. 700, 800 °C에서는 불순물인 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃,

BaFe₂O₄상이 나타났지만 열처리 온도가 높아질수록 불순물들이 감소하였으며, 900 °C에서는 불순물이 거의 나타나지 않았고 XRD pattern이 문헌 값에 거의 일치하므로 보아 900 °C에서 열처리하였을 때 단일상의 Barium ferrite가 합성된다는 것을 확인하였다.

또한, 단일상의 Barium ferrite 제조를 위한 최적의 실험조건에서 Barium ferrite 분말이 결정화가 잘 이루어졌는지 TG-DTA를 통해 확인한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

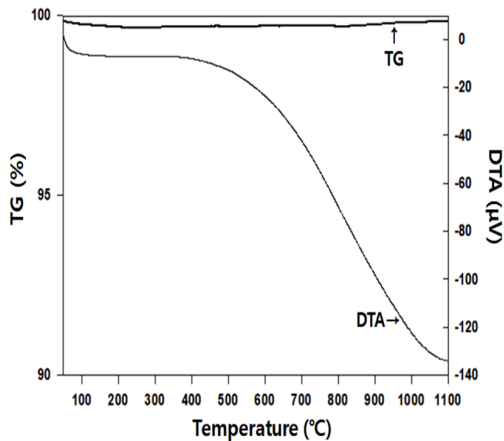


Fig. 5. TG-DTA traces for Barium ferrite powder calcined at 900 °C.

Fig. 5에서 보는 바와 같이, TG의 분석 결과를 보면 온도 별 무게 변화가 거의 없는 것으로 보아 900 °C에서 열처리한 Barium ferrite 분말이 결정화가 잘 이루어져 있는 것으로 사료되며, 또한 질량분석 과정에서 생기는 Barium ferrite 분말과의 온도 차이의 변화를 알아보기 위한 DTA의 분석 결과는 400 °C까지는 Heat flow 값은 1.2766 μV로 비교적 일정하게 유지되고 있으나 400 °C 이후부터는 Heat flow 값이 감소하는 경향을 보이며 1100 °C에서의 Heat flow 값은 -133.9028 μV임을 확인하였다. 이를 통해, Heat flow 값이 감소하는 경향이 있지만 전체적인 감소 폭은 10% 미만이므로 DTA의 분석 결과 또한 900 °C에서 열처리한 Barium ferrite 분말의 결정화가 잘 이루어져있는 것으로 사료된다.

3.2 FE-SEM 분석을 통한 미세구조와 평균입자 크기 분석

단일상의 Barium ferrite가 가장 잘 합성되는 최적의

Fe/Ba 몰비를 10으로 하고 600 ~ 900 °C까지 열처리 온도 변화에 따른 Barium ferrite 미립자의 미세구조와 평균 입자 크기를 관찰하기 위해서 50,000 배율로 관측한 FE-SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

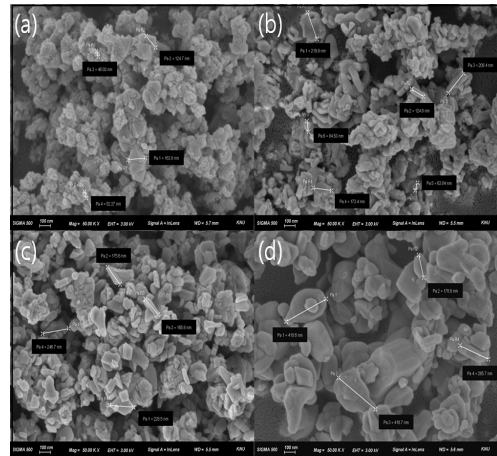


Fig. 6. FE-SEM images of the Barium ferrite: (a) 600 °C (b) 700 °C (c) 800 °C (d) 900 °C.

Fig. 6에서 보는 바와 같이, 열처리 온도가 600 ~ 900 °C까지 증가함에 따라 평균 입자 크기가 각각 96.7, 145.7, 204.2, 323.5 nm로 나타났고 육방정계 (hexagonal) 결정 구조가 선명해졌으며 불순물상들이 감소한 미립자의 Barium ferrite가 합성되었음을 확인하였다.

이러한 실험과 분석을 통해 Fe/Ba 몰비와 열처리 온도를 달리하여 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 실험조건을 찾았으며 XRD, FE-SEM, TG-DTA 분석을 통해 Barium ferrite 분말이 900 °C에서부터 결정화가 잘 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 선행 실험을 바탕으로 고밀도 자기기록매체에 사용되기 위한 2.5 ~ 5.5 kOe 크기의 보자력을 가지는 ferrite 미립자 제조를 위해 cobalt를 첨가하였다. 단일상의 Barium ferrite가 가장 잘 합성되는 최적의 Fe/Ba 몰비가 10, 열처리 온도가 900 °C인 조건에서 Fe에 대한 Co의 몰비(Co/Fe)를 변화시키며 실험을 진행하였다. 다양한 Co/Fe 몰비에 따른 Barium ferrite의 XRD pattern은 Fig. 7과 같이 나타났다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, Co 첨가량에 관계없이 모두 Barium ferrite상이 나타났지만 Co/Fe 몰비가 증가할수록 불순물인 α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, BaFe₂O₄상이 많이 형성되었으며, 단일상의 Barium ferrite를 형성하지

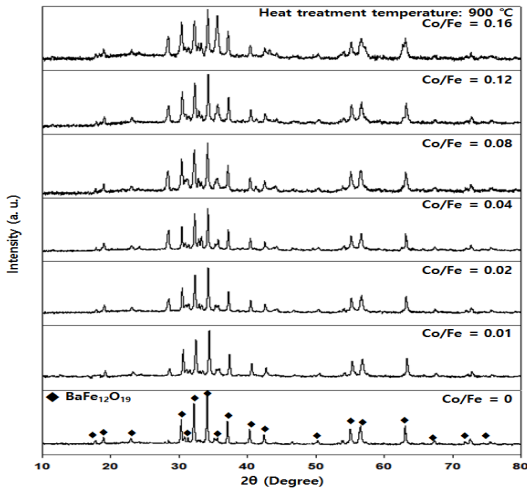


Fig. 7. XRD patterns of Barium ferrite synthesized with Co/Fe molar ratios of 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12 and 0.16 calcined at 900 °C.

못하였다. 특히 Co/Fe 몰비가 0.16에서 불순물들이 많이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 Co 첨가가 불순물 형성에 관여한다는 것을 알 수 있었다. 또한, Co 첨가량이 많아질수록 불순물들이 증가하는 것으로 보아 Co 첨가량에 대한 조절이 필요하다는 것을 확인하였다.

3.3 FT-IR, EDS 분석을 통한 화학구조와 화학적 조성 정량 분석

열처리 온도 900 °C에서 제조된 Barium ferrite 분말

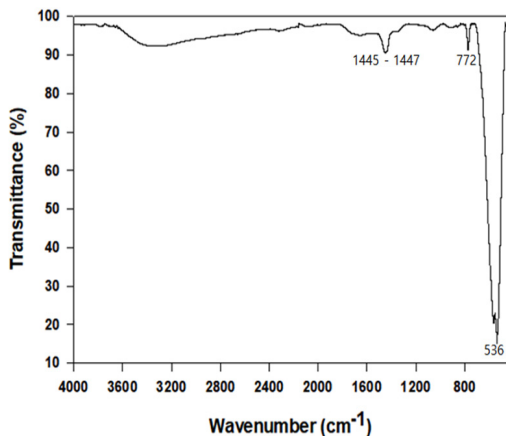


Fig. 8. FT-IR spectrum of Barium ferrite powder calcined at 900 °C.

의 결합상태와 잔류 유기물의 유무를 확인하기 위하여 450 ~ 4000 cm^{-1} 스펙트럼 범위에서 FT-IR 분석을 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이, 스펙트럼에 나타난 몇 가지 특징적 흡수 peak를 살펴보면 3300 cm^{-1} 부근의 O-H영역에서의 넓은 peak는 용매인 Ethylene glycol의 OH기에 의한 peak로 해석되며, 1400 cm^{-1} 부근에 나타난 peak는 M-O-M (Metal-Oxygen-Metal)에 의해 형성되었고, 그 외에는 4000 ~ 800 cm^{-1} 범위에서 특징적인 peak가 나타나지 않았다. 이는 열처리 이후 기타 유기물의 완전한 분해와 함께 여러 금속화합물들이 모두 Barium ferrite의 금속산화물로 생성된다는 것으로 해석된다[24]. 또한, 800 ~ 400 cm^{-1} 범위에서의 M-O peak는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4 가 일부 결정화된 철산화물로 분석할 수 있는데 900 °C에서 열처리한 Barium ferrite의 XRD 분석과 같이 해석해보면 BaFe_2O_4 이 주된 peak라는 것을 알 수 있었다.

Co/Fe 몰비를 0.08로 치환한 Barium ferrite 시료를 디텍터로 수집한 X-선을 세기별로 분류하여 시료의 화학적 조성 정량을 알아보기 위하여 일차적으로 관찰한 FE-SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다.

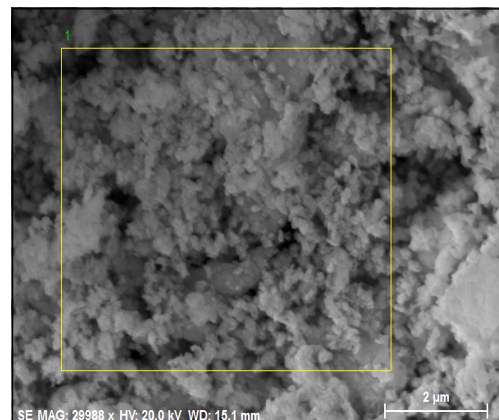


Fig. 9. FE-SEM image of the cobalt-substituted Barium ferrite (Co/Fe = 0.08).

또한, FE-SEM 장비에 부가적으로 장착되어 있는 EDS를 사용하여 Fe, Ba, Co, O와 같은 ferrite 원소와 관련된 모든 피크를 예상 오차 범위(10%) 내에서 기록하여 Fig. 10에 나타내었으며, 이 시료의 화학적 조성 정량은 Table 1과 같다.

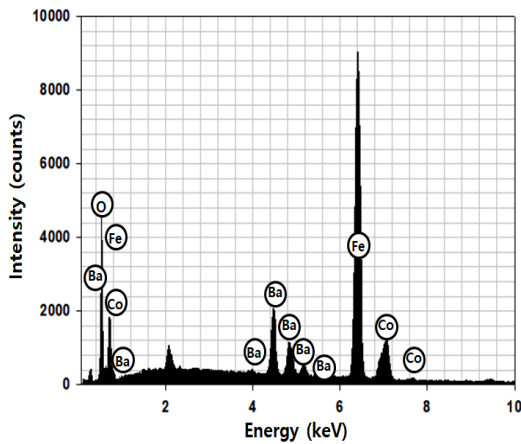


Fig. 10. EDS spectrum of the cobalt-substituted Barium ferrite (Co/Fe = 0.08).

Table 1. EDS data of the cobalt-substituted Barium ferrite (Co/Fe = 0.08)

Element	Wt. (%)	Atomic (%)
Fe	54.89	39.00
Ba	18.21	5.29
Co	6.15	4.16
O	20.75	51.55
Total	100.00	100.00

Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이, Co/Fe의 몰비가 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16 중 0.08로 치환한 Barium ferrite 시료를 EDS 샘플로 선택한 이유는 중간 값에 해당하기 때문에 보다 더 평균적인 값을 얻을 수 있을 것이라고 판단되었다. 분석에 쓰인 도핑된 시료는 일반적으로 시료 표면에 있는 어느 점이든 모든 금속 이온의 함량이 크게 변하지 않았으며, 이는 시료에서 규칙적인 표면 및 본질적인 균질성 때문이라고 사료된다. Table 1에서 나타난 바와 같이, Co/Fe의 몰비를 0.08로 치환한 Barium ferrite 시료 성분의 Wt. (%), Atomic (%)를 각각 확인한 결과, Wt. %는 Fe = 54.89, Ba = 18.21, Co = 6.15, O = 20.75였고 Atomic %는 Fe = 39.00, Ba = 5.29, Co = 4.16, O = 51.55임을 확인하였다.

3.4 VSM 분석을 통한 자기적 특성 분석

본 연구에서 제조한 Co 첨가량에 따른 Barium ferrite 미립자들의 보자력의 변화를 확인하기 위해 VSM 분석을 진행하였으며, 상온에서 측정된 Co/Fe 몰비를 0, 0.01,

0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16으로 치환된 Barium ferrite 시료들의 자기이력곡선(Magnetic Hysteresis Loop)을 Fig. 11에 나타내었으며, 이를 통해 얻어진 보자력을 Table 2와 같이 정리하였다.

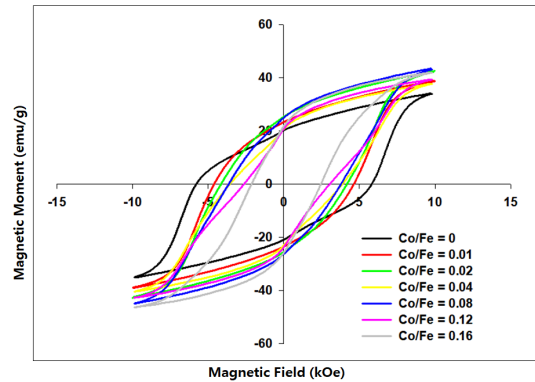


Fig. 11. Magnetic Hysteresis Loops of the cobalt-substituted Barium ferrite (Co/Fe=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12 and 0.16).

Table 2. Coercivity for cobalt-substituted Barium ferrite synthesized with Co/Fe molar ratios of 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12 and 0.16.

Co/Fe molar ratio	Coercivity, H _c (kOe)
0.00	5.7956
0.01	4.6194
0.02	4.1655
0.04	3.8572
0.08	3.7692
0.12	3.0261
0.16	2.4452

Table 2에서 보는 바와 같이, Co/Fe 몰비가 증가함에 따라 보자력이 점차 감소함을 확인할 수 있었으며, Co/Fe 몰비가 0일 때의 보자력은 5.7956 kOe으로 고밀도 자기기록매체에 사용되기 위한 보자력 값인 2.5 ~ 5.5 kOe 범위에 벗어나므로 보자력의 감소가 필요하다는 것을 확인하였다. Co/Fe 몰비가 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12의 경우에는 고밀도 자기기록매체에 사용할 수 있는 보자력 범위에 포함됨을 확인하였지만, Co/Fe 몰비가 0.16일 때, 보자력은 2.4452 kOe으로 2.5 ~ 5.5 kOe 범위의 최솟값인 2.5 kOe에 거의 근접하였지만, 고밀도 자기기록매체에 사용할 수 있는 범위에는 포함되지 않았음을 알 수 있었다.

이를 통해, Co 첨가량이 증가함에 따라 보자력이

5.7956 kOe에서 2.4452 kOe으로 효과적으로 감소됨을 확인할 수 있었으며, Co/Fe 몰비를 0.16 이내로 했을 때 고밀도 자기기록매체에 사용할 수 있는 cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. Co를 첨가하였을 때 Barium ferrite의 보자력이 감소하는 이유는 다음과 같다. Barium ferrite 결정 내에는 Fe^{3+} 가 들어갈 수 있는 5개의 자리(2a, 2b, 12k, 4f₁, 4f₂)가 있고, Barium ferrite는 12k와 2b 자리에 존재하는 Fe^{3+} 들의 영향으로 높은 결정 자기이방성을 가지기 때문에 높은 보자력을 가지게 되며, Co를 첨가하였을 때 Co는 주로 12k, 2b, 4f₂ 자리의 Fe^{3+} 와 치환되며, 그 결과 결정 자기이방성이 크게 줄어 보자력이 감소하게 되는 것이다[25].

4. 결론

본 연구에서는 Sol-Gel 방법을 이용하여 Ba에 대한 Fe의 몰비와 열처리 온도를 달리하여 단일상의 Barium ferrite를 제조하기 위한 최적의 실험조건을 알아보았으며, 또한 고밀도 자기기록매체에 사용되기 위한 2.5 ~ 5.5 kOe 크기의 보자력을 가지는 ferrite 미립자 제조를 위해 Fe^{3+} 이온 대신 보자력 제어에 뛰어난 효과를 지닌 cobalt를 첨가제로 하여 cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조한 Barium ferrite 분말을 XRD로 확인한 결과, 단일상의 Barium ferrite를 제조를 위한 최적의 실험조건은 Fe/Ba 몰비가 10이고 열처리 온도가 900 °C 일 때임을 확인할 수 있었다.
2. 열처리 온도 변화에 따른 Barium ferrite 미립자의 미세구조와 평균 입자 크기를 FE-SEM으로 관찰한 결과, 열처리 온도가 증가할수록 평균 입자 크기가 점차적으로 커졌고, 육방정계(hexagonal) 결정 구조가 선명해졌으며, 불순물상들이 감소하는 비교적 균일한 입도분포와 미립자의 Barium ferrite를 얻었다.
3. 단일상의 Barium ferrite를 제조를 위한 최적의 실험조건에서 결정화가 잘 이루어졌는지를 확인하기 위한 TG-DTA 기기분석 결과, TG의 경우 온도 별 무게 변화가 거의 없는 것으로 보아 900 °C에서 열처리한 Barium ferrite의 결정화가 적절하게 이루어졌으며, DTA의 경우 Heat flow는 1.2766 μV 에서 -133.9028

μV 까지 감소함을 확인할 수 있었다.

4. 열처리 온도 900 °C에서 제조된 Barium ferrite 분말을 FT-IR로 확인한 결과, 이 분말의 스펙트럼은 O-H 영역과 M-O-M영역인 3300, 1400 cm^{-1} 부근 외에는 4000 ~ 800 cm^{-1} 범위에서 특징적인 peak가 나타나지 않았으며, 이는 열처리 이후 기타 유기물의 완전한 분해와 함께 여러 금속화합물들이 모두 Barium ferrite의 금속산화물로 생성된다는 것으로 판단되기 때문이다. 또한, 800 ~ 400 cm^{-1} 범위에서의 M-O peak는 900 °C에서 열처리한 Barium ferrite의 XRD와 비교했을 때 $BaFe_2O_4$ 가 주된 peak라는 것을 알 수 있었다.

5. Co/Fe 몰비를 0.08로 치환한 Barium ferrite 시료의 화학적 조성 정량을 알아보기 위하여 EDS로 시료 성분의 Wt. (%), Atomic (%)를 각각 확인한 결과, Fe = 54.89, 39.00, Ba = 18.21, 5.29, Co = 6.15, 4.16, O = 20.75, 51.55임을 알 수 있었다.

6. Cobalt가 치환된 Barium ferrite 미립자를 제조한 결과, Co 첨가량에 관계없이 Barium ferrite상이 형성되었으며, VSM으로 보자력을 측정된 결과, Co 첨가량에 따라 보자력은 5.7956 kOe에서 2.4452 kOe으로 효과적으로 감소함을 알 수 있었다. Co/Fe 몰비가 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12일 때는 2.5 ~ 5.5 kOe 범위의 보자력을 가졌으며, Co/Fe 몰비가 0.16일 때는 2.4452 kOe으로 2.5 ~ 5.5 kOe 범위의 최솟값에 근접하였다. 이를 통해 고밀도 자기기록매체에 사용하기 위해서는 Co/Fe 몰비를 0.16 이내로 조절해야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

References

- [1] J. Ding, R. Street, and H. Nishio, "Magnetic properties of Ba- and Sr-hexaferrite prepared by mechanical alloying", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.164, No.3, pp.385-389, Dec. 1996.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00406-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00406-4)
- [2] J. Ding, T. Tsuzuki, and P. G. McCormick, "Ultrafine $BaFe_{12}O_{19}$ powder synthesised by mechanochemical processing", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.177-181, Part2, pp.931-932, Jan. 1998.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00858-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00858-5)
- [3] J. Ding, H. Yang, W. F. Miao, P. G. McCormick, and R. Street, "Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.150, No.3, pp.417-420, Nov. 1995.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00279-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00279-0)

- [4] K. H. Shin, "Basic principles of magnetic information storage and the recording medium", CERAMIST, The Korean Ceramic Society, Vol.2, No.4, pp.24-34, Aug. 1999.
- [5] X. Liu, J. Wang, L. M. Gan, S. C. Ng, and J. Ding, "An ultrafine barium ferrite powder of high coercivity from water-in-oil microemulsion", J. Magn. Magn. Mater., Vol.184, No.3, pp.344-354, May. 1998.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01141-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01141-4)
- [6] T. Fujiwara, "Barium ferrite media for perpendicular recording", IEEE Trans. Magn. Vol.21, No.5, pp.1480-1485, Sep. 1985.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1985.1064091>
- [7] V. B. Bregar, "Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbers", IEEE Trans. Magn. Vol.40, No.3, pp.1679-1684, May. 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.826622>
- [8] M. P. Sharrock, "Particulate Magnetic Recording Media: A Review", IEEE Trans. on Mag., Vol.25, No.6, pp.4374-4389, Nov. 1989.
DOI: <https://doi.org/10.1109/20.45317>
- [9] S. Iwasaki, "Perpendicular Magnetic Recording", IEEE Trans. on Mag., Vol.16, No.1, pp.71-76, Jan. 1980.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1980.1060546>
- [10] N. Sugita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinaka, and N. Nagai, "Advances in Fine Magnetic Particles for High Density Recording", IEEE Trans. on Mag., Vol. 31, No.6, pp.2854-2858, Nov. 1995.
DOI: <https://doi.org/10.1109/20.490174>
- [11] H. L. Glass, "Ferrite Film for Microwave and Millimeter-Wave Devices", Proceeding of The IEEE, Vol.76, No.2, pp.151-158, Feb. 1988.
DOI: <https://doi.org/10.1109/5.4391>
- [12] R. Gemperle, V. Kambersky, J. Simsova, L. Murtinova, L. Pust, P. Gornert, W. Schuppel and R. Gerber, "Domain Structure of Thin Single Crystal Platelets of BaFe_{12-x-y}Co_xTi_yO₁₉", J. Magn. Magn. Mater., Vol.118, No.3, pp.295-301, Jan. 1993.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)90429-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90429-6)
- [13] Z. Yang, H. X. Zeng, D. H. Han, J. Z. Liu and S. L. Geng, "Morphological, Structure and Magnetic Characteristics of Co-Ti and Co-Sn Substituted Ba-ferrite Particles for Magnetic Recording", J. Magn. Magn. Mater., Vol.115, No.1, pp.77-86, Sept. 1992.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90185-Q](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90185-Q)
- [14] M. Pernet, X. Obradors, M. Vallet, T. Hernandez and P. Germi, "Synthesis and characterization of new substituted barium-ferrite particles for magnetic recording", IEEE Trans. on Magn., Vol.24, No.2, pp.1898-1900, Mar. 1988.
DOI: <https://doi.org/10.1109/20.11639>
- [15] Yang Zheng, Liu Jian-zhong, Zheng Pei, Geng Sheng-li, Chen Zi-yu, "Preparation and magnetic properties of the Co and Ti substituted Ba-Ferrite platelet particles", IEEE Trans. on Mag., Vol.23, No.5, pp.3131-3133, Sept. 1987.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065388>
- [16] O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, "Properties of Ba ferrite particles for perpendicular magnetic recording media", IEEE Trans. on Magn., Vol.18, No.6, pp.1122-1124, Nov. 1982.
DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1982.1062007>
- [17] S. Wang, J. Ding, Y. Shi, and Y. J. Chen, "High coercivity in mechanically alloyed BaFe₁₀Al₂O₁₉", J. Magn. Magn. Mater., Vol.219, No.2, pp.206-212, Sept. 2000.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00450-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00450-9)
- [18] J. Ding, W. F. Miao, P. G. McCormick, R. Street, "High-coercivity ferrite magnets prepared by mechanical alloying", J. Alloys Comp. Vol.281, No.1, pp.32-36, Nov. 1998.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00766-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00766-X)
- [19] G. Albanese, B. E. Watts, F. Leccabue, and S. D. Castanon, "Mössbauer and magnetic studies of PbFe_{12-x}Cr_xO₁₉ hexagonal ferrites", J. Magn. Magn. Mater., Vol.184, No.3, pp.337-343, May. 1998.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01162-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01162-1)
- [20] Z. B. Guo, W. P. Ding, W. Zhong, J. R. Zhang, Y. W. Du, "Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by the salt-melt method", J. Magn. Magn. Mater., Vol.175, No.3, pp.333-336, Nov. 1997.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00206-0)
- [21] C. S. Kim, S. W. Lee, and S. Y. An, "Mössbauer studies of BaFe_{11.9}Mn_{0.1}O₁₉ by a sol-gel method", J. Appl. Phys., Vol.87, No.9, pp.6244, Apr. 2000.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.372668>
- [22] C. S. Kim, S. Y. An, J. H. Son, J. G. Lee, and H. N. Oak, "Magnetic properties of Cr³⁺ substituted BaFe₁₂O₁₉ powders grown by a sol-gel method", IEEE Trans. on Mag. Vol.35, No.5, pp.3160-3162, 1999.
DOI: <https://doi.org/10.1109/20.801114>
- [23] M. A. G. C. Van de Graaf, J. H. H. Termaat, and A. J. Burggraaf, "Microstructure and sintering kinetics of highly reactive ZrO₂-Y₂O₃ ceramics", J. Mater. Sci., Vol.20, pp.1407-1418, Apr. 1985.
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01026338>
- [24] S. J. Lee, S. B. Choe, H. S. Gwak, and S. U. Paik, "Synthesis and Physical Properties of MO:Fe₁₂O₁₈(M/Ba and Sr) Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method Using Propylene Oxide", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol.17, No.4, pp.420-425, Aug. 2006.
- [25] H. S. Choi, H. Y. Park, S. Y. Yoon, H. G. Shin, and T. K. Kim, "Magnetic Properties of Co- substituted Ba-ferrite Powder by Sol-gel Method" CERAMIST, The Korean Ceramic Society, Vol.39, No.8, pp.789-794, Aug. 2002.

엄 명 현(Myeong-Heon Um)

[정회원]



- 1987년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1991년 8월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 3월 ~ 현재 : 국립공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

무기소재, 무기공업화학

하 범 용(Beom-Yong Ha)

[정회원]



- 2000년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 2007년 2월 : 단국대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2012년 8월 ~ 현재 : 영진전문대학교 신재생에너지전기계열 교수

<관심분야>

태양광, 먹는물 수질, 신재생에너지

연 제 욱(Je-Uk Yeon)

[학생회원]



- 2020년 2월 : 국립공주대학교 화학공학부 (학사)
- 2020년 3월 ~ 현재 : 국립공주대학교 화학공학부 조교

<관심분야>

무기공업화학, 유기공업화학, 반도체

이 차 진(Cha-Jin Lee)

[정회원]



- 2020년 2월 : 국립공주대학교 화학공학부 (학사)
- 2020년 2월 ~ 현재 : 에이치엔에스하이텍

<관심분야>

무기공업화학, 유기공업화학, 반도체