

Mössbauer 분광법에 의한 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말의 자기적 특성 연구

채광표* · 이재광 · 권혁수

건국대학교 자연과학대학 응용물리학과, *이과대학물리학과, 충주380-701

이영배

동해대학교 이공대학, 물리학과, 동해 240-150

(2003년 9월 30일 받음, 2003년 11월 20일 최종수정본 받음)

Co-페라이트 $CoFe_2O_4$ 에서 Fe 이온의 소량을 Al 이온으로 치환시킨 시료인 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 을 sol-gel 방법으로 제조하여 열처리 온도에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 밝히기 위하여 x-선 회절기, FE-SEM, Mössbauer 분광기, 진동자력계 등을 이용한 측정을 하였다. 결정 구조는 spinel임을 알 수 있었으며, 격자 상수 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 837 K 때 8.425 Å에서 1073 K 때 8.321 Å으로 감소하였다. 입자 크기는 열처리 온도가 증가함에 따라 673 K 때 약 39 nm에서 1073 K 때 약 108 nm로 크게 증가하였다. 873 K 이상에서 열처리한 시료의 Mössbauer spectrum은 상온에서 Fe^{3+} 가 A와 B 자리에 위치하여 나타나는 한 세트의 육중선이 중첩된 모양이었는데, 열처리 온도 증가에 따라 A자리의 초미세 자기장 값은 서서히 증가하였으나 B자리의 값은 빠르게 증가하였다. 이성질체 이동값과 사중극자 분열값은 거의 일정하였다. 포화자화는 473 K 때 0.7 emu/g에서 1073 K 때 72.1 emu/g로 선형적으로 급격히 증가하고, 보자력은 673 K 때 0.951 kOe에서 1073 K 때 0.374 kOe로 급격히 감소하였다.

주제어 : Co 페라이트, sol-gel 방법, Mössbauer 분광기, spinel, 입자크기

I. 서 론

최근에 원하는 특성에 맞고 저온에서 합성할 수 있으며, 양질의 정보저장 능력을 가지는 Ba-ferrite와 Co-ferrite를 다양한 원소로 치환하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. Co-ferrite는 spinel 구조이고 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기와 포화자화 값이 커지나 보자력은 감소한다[4]. Sol-gel법은 기존의 세라믹 방법 보다 낮은 온도에서 합성할 수 있어 입자 크기가 작은 분말과 박막을 만들 수 있음이 알려져 있다[5, 6]. Al 치환한 Co-ferrite는 소프트 페라이트로 비교적 작은 보자력과 높은 저항을 나타낸다. 높은 전기적인 저항과 좋은 자기적 특성을 가지고 있어 전기, 통신 응용소자 및 변압기 등에 응용 가능성이 큰 물질이다[7, 8].

Co-ferrite에서 Fe^{3+} 이온을 Al^{3+} 이온으로 치환한 연구는 매우 활발한 분야이며 특히 sol-gel 방법으로 제조하여 초미세 상호 작용을 연구한 결과는 최근에도 자주 발표되고 있다[9-13]. 본 연구에서는 $CoFe_2O_4$ 의 Fe^{3+} 이온을 Al^{3+} 이온으로 미량 치환한 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 를 sol-gel 방법으로 제조하여 x-선 회절기(XRD), Mössbauer 분광기, 진동자력계(VSM), Field emission 주사전자 현미경(FE-SEM) 등을 이용하여 열처리 온도에 따른 자기적 특성변화를 연구하였다.

II. 실험

Sol-gel법으로 분말 합성을 하기 위해 사용한 시약은 순도 98 %의 $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, 98 %의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98 %의 $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 이다. 먼저 약 200 ML 2-Methoxyethanol 용매에 Cobalt(II) acetate tetrahydrate를 넣고 30-40분 정도 초음파 세척기로 희석시킨다. 다음에 Iron(III)nitrate nonahydrate를 첨가하여 65-75 °C에서 6시간 동안 reflux 시킨다. Reflux 시킨 용액을 40-50 °C까지 냉각시킨 후 $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 용액을 첨가하여 12시간 동안 reflux 시킨다. 이렇게 만든 용액을 110 °C에서 24시간 동안 건조시켜 만든 시료를 모아 유발에 넣어 분쇄시켜 분말로 만들어 전기로에 넣어 각각 473 K, 673 K, 773 K, 873 K, 973 K, 1073 K로 12시간 동안 열처리하여 최종시료를 만들었다.

이렇게 만든 분말을 $Cu-K\alpha(\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$ 을 사용하여 분말법에 의해 x-선 회절 실험을 하여 입자의 결정 구조를 확인하였고 JCPDS 카드와 대조하여 miller지수를 정하였다. 또 정확한 격자상수를 알아내기 위하여 Nelson-Riley 함수를 쓰고 컴퓨터를 이용하여 최소 자승법으로 결정 구조를 분석하였고, FE-SEM을 이용하여 입자의 크기 측정 하였다. 또 자기적 성질을 알아보기 위하여 VSM장치인 D/Max-3C 모델을 이용하여 10 kOe의 외부자기장에서의 자기이력곡선을 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 등가속도형 분광계로 측정하였고, 모든 스펙트럼은 Lorentzian함수를 모함수로 하는 컴퓨터

*Tel: (042)840-3623, E-mail: kpchae@kku.ac.kr

프로그램을 이용해 최소자승법으로 fitting 하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 시료의 x-선 회절 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 673 K에서 결정이 형성되기 시작하였으며 873 K에서는 완전한 결정이 형성되었으며, 결정구조는 단일 상의 cubic spinel 구조임을 알 수 있었다.

격자상수를 구하기 위하여 Bragg식 및 cubic 구조와 Miller 지수와의 관계식

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

과 Nelson-Rilley 함수

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$

을 이용하였다.

Fig. 2에서 보는바와 같이 격자상수 a 값은 673 K때는 8.223 Å이고 873 K때는 8.425 Å, 1073 K때는 8.321 Å으로 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타낸다.

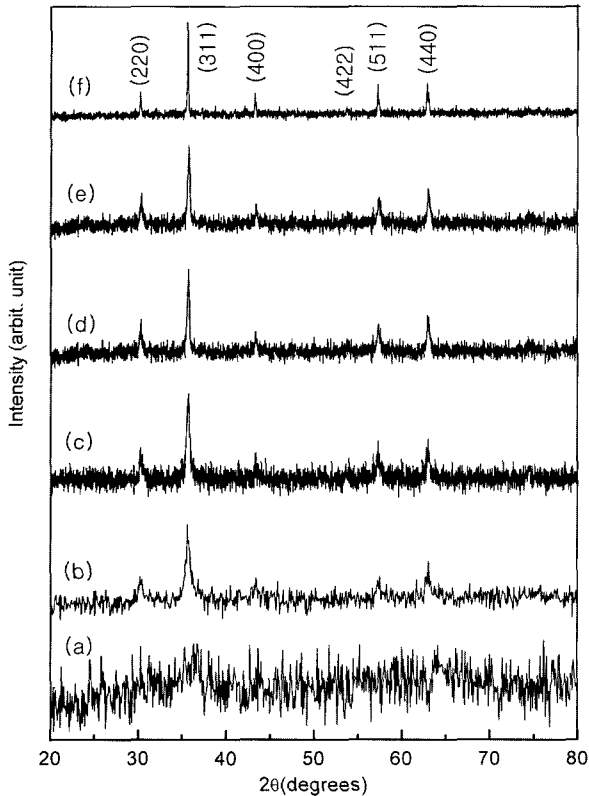


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ at various annealing temperatures; (a) 473 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K, (e) 973 K, and (f) 1073 K.

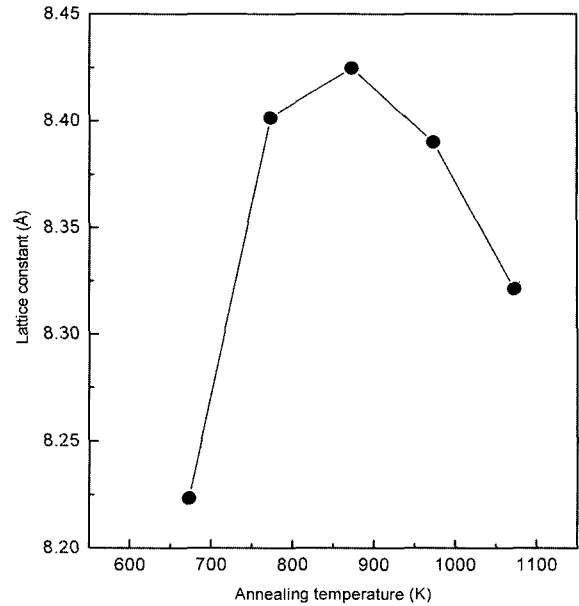


Fig. 2. Variation of lattice parameter of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ versus annealing temperature.

이는 473 K에서 673 K가 될 때까지 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 결정화가 되지 않았기 때문이라고 생각된다. 873 K에서 1073 K는 결정화가 진행되면서 격자상수가 감소하였다. 이 이유는 Al^{3+} 와 Co^{2+} 의 이온반경이 각각 0.50 Å과 0.74 Å로 Fe^{3+} 의 이온반경 0.64 Å 보다 Al^{3+} 가 약간 작기 때문이라고 생각된다.

열처리 온도에 따른 대략적인 평균 입자의 크기 변화를 알아보기 위해 Sherrer 공식

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

을 이용하여 구하였으며 t 는 결정의 크기, λ 는 x-선의 파장, B 는 주 peak(311)의 반폭치, θ_B 는 주 peak(311)의 각도로 실험치에서 나오는 2θ 에서 θ 값을 대입하여 계산한다. Fig. 3에서 보듯이 입자의 크기는 열처리 온도가 증가함에 따라 커짐을 알 수 있으며, $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 을 열처리(473 K~1073 K)했을 때 입자의 크기는 673 K 때 약 39 nm에서 1073 K때 약 108 nm로 그 크기가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 커진 것을 FE-SEM으로도 확인 할 수 있었다. 그런데 일반적으로 30 nm 이상의 입자 크기를 갖는 Co ferrite의 경우만 되더라도 (200) 면에 의한 피크가 나타나는데 본 실험에서도 Fig. 1의 (f)에서와 같이 (200) 면에 의한 피크가 나타났다. 이와 같은 결과는 일반적인 세라믹 방법에 의한 결과와는 다른 것으로 선행 연구에서도 나타나고 있다[9].

Fig. 5는 상온에서 측정된 열처리 온도에 따른 Mössbauer spectrum에서 473 K에서는 상자성체를 나타내고 673 K에서는

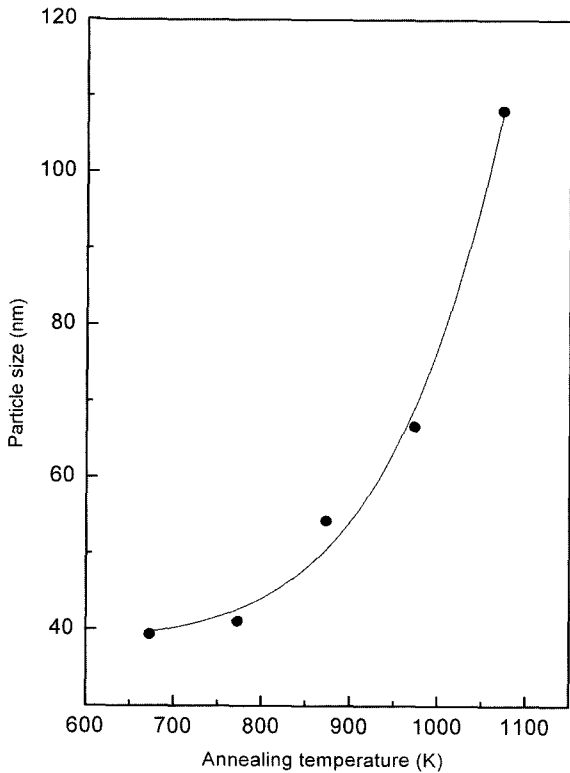


Fig. 3. Variation of the particle size of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ versus annealing temperature.

상자성체와 준강자성체 성질이 공존하며 873 K 이상에서는 준강자성체 성질을 나타냄을 알 수 있다. 873 K 이상에서는 Zeeman 효과에 의한 육중선이 잘 나타남을 알 수 있으며, Table I은 spectrum을 컴퓨터로 fitting한 값으로서 공명 위치에 따른 초미세 자기장(H_{hf}) 값, 이성질체이동(IS) 값과 전기 사중극자 분열(QS) 값을 나타낸 것이다. 이성질체이동 값은 0.172 mm/s에서 0.290 mm/s의 범위로, A와 B-site에 철이 Fe^{3+} 상태로 존재함을 알 수 있다. 전기 사중극자 분열 값은 열처리 온도에 따라 큰 영향을 받지 않으며, A와 B-site 모두 0에 가까운 값으로 열처리가 구대칭적 전자분포에 영향을 거의 주지 않음을 알 수 있다. 또 초미세 자기장 값은 Fig. 6에서 보듯이 A-site는 서서히 증가하고 B-site는 빠르게 증가한다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 이온들이 제자리

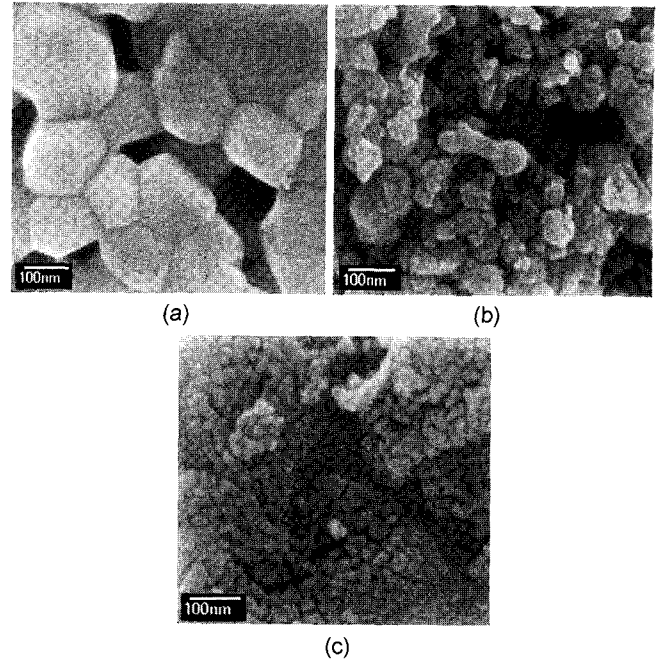


Fig. 4. FE-SEM of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ at various annealing temperatures; (a) 673 K, (b) 873 K, and (c) 1073 K.

를 차지하게 되어 결정구조가 점차로 안정화됨에 따라 A-site와 B-site 사이에 초미세 상호작용이 강해짐을 의미한다. 또한 Co^{2+} 와 Al^{3+} 이온들은 B-site 선호도가 강하고 Fe^{3+} 이온은 A-site와 B-site 존재하기 때문이다[14].

$Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 의 거시적인 자기적 특성을 VSM을 이용하여 측정하였다. Fig. 7와 8은 열처리 온도에 따른 자기이력곡선, 포화자화와 보자력을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 포화자화 값은 473 K때 0.7 emu/g에서 1073 K때 72.1 emu/g 정도로 열처리 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하고, 보자력은 673 K때 0.951 kOe에서 1073 K때 0.374 kOe로 서서히 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과는 열처리 온도에 따른 소성되는 ferrite 입자크기에 따른 보자력과 포화자화 관계로써 설명이 가능하다. 포화자화는 자성체 입자가 커지면 증가하다가 어느 정도 크기에서는 더 이상 증가하지 않고, 보자력의 경우에는 단자구를 가질 때까지 크기 증가는 입자의 열운동을 감소시켜 보자력이 증가하고 단자구 영역 이상에서

Table I. Mössbauer parameters of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ at various annealing temperature

Temperature (K)	H_{hf} (kOe)		IS (mm/s)		QS (mm/s)	
	A	B	A	B	A	B
673	465.7	477.1	0.290	0.182	-0.073	-0.012
773	470.8	488.3	0.199	0.178	-0.056	-0.006
873	475.4	499.9	0.200	0.176	-0.089	-0.001
973	478.1	504.2	0.198	0.174	-0.076	-0.001
1073	482.5	507.1	0.194	0.172	-0.073	-0.003

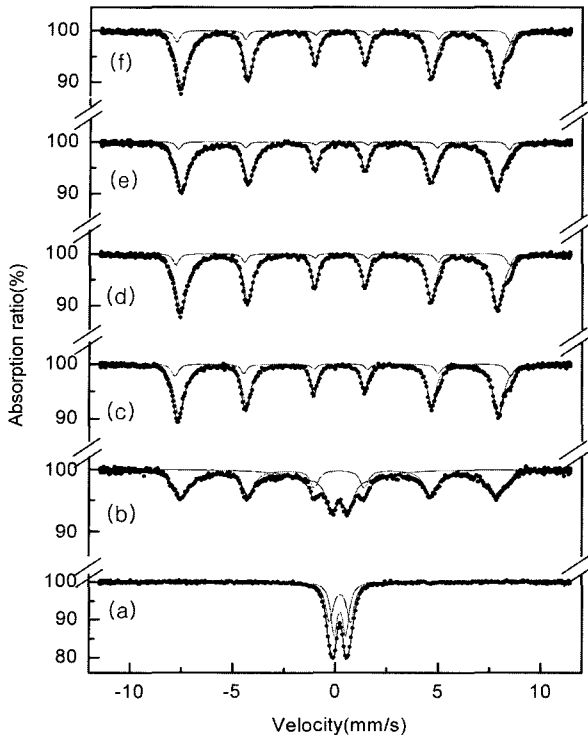


Fig. 5. Mössbauer spectra at room temperature of $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ at various annealing temperatures; (a) 473 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K, (e) 973 K, and (f) 1073 K.

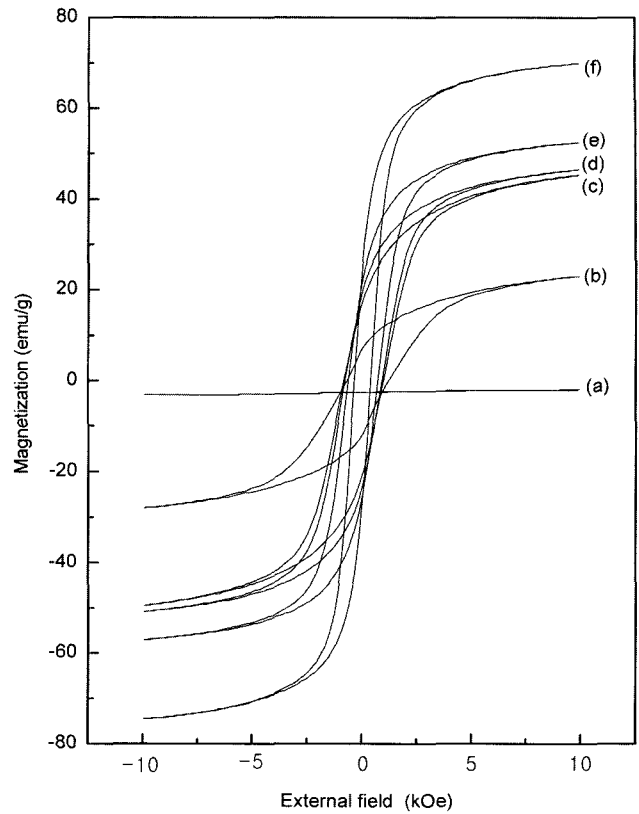


Fig. 7. Hysteresis curve of $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ annealed at (a) 473 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K, (e) 973 K, and (f) 1073 K.

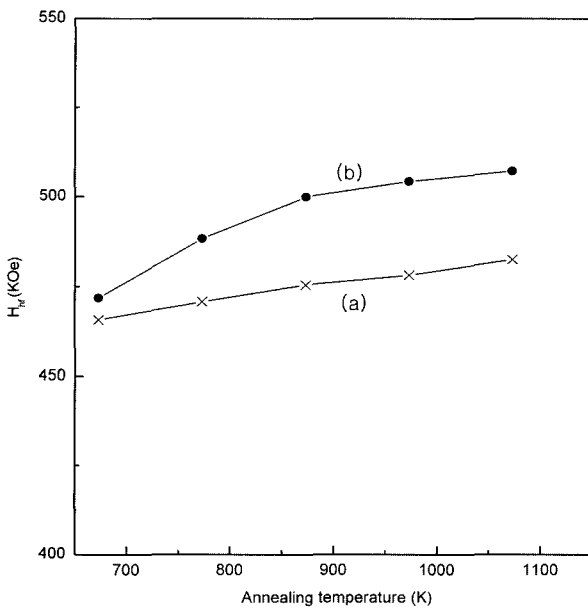


Fig. 6. Variation of magnetic hyperfine fields (H_{hf}) of (a) A-site and (b) B-site in $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ versus annealing temperature.

는 다자구를 형성해 자화량이 자벽 이동에 의해서 변화되기 때문에 보자력은 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다. Co-ferrite가 단자구를 갖는 입자크기는 대략 70 nm로 알려져 있

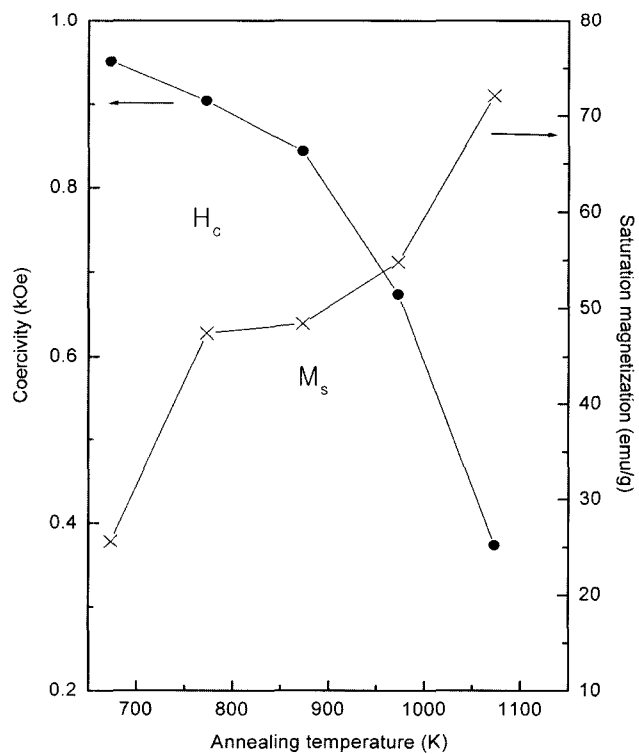


Fig. 8. Variation of the saturation magnetization (M_s) and the coercivities (H_c) of $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ versus annealing temperature.

다[15]. 또한 앞에서 언급한대로 Mössbauer 실험 결과에서 열처리 온도에 따라 A-site와 B-site 사이에 초미세 상호작용이 변하기 때문이라는 결과와 일치하는 내용이다.

IV. 결 론

Sol-gel 방법으로 Al을 소량 치환시킨 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 를 제조하였다. XRD 회절 실험을 통해 결정 구조가 spinel임을 알 수 있었으며, 격자 상수 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 837 K때 8.425 Å에서 1073 K때 8.321 Å으로 감소하였다. 입자의 크기도 673 K때 약 39 nm에서 1073 K때 약 108 nm로 증가하여 매우 크게 나타났으며 세라믹 제조 방법에 의한 것 보다 매우 작게 나타났는데 이는 FE-SEM으로 더욱 자세히 알 수 있었다.

873 K 이상에서 열처리한 시료의 Mössbauer spectrum은 상온에서 A자리와 B자리에 의한 육중선이 중첩되어 나타났는데 열처리 온도 증가에 따라 A자리의 초미세 자기장 값은 서서히 증가하였으나 B자리의 값은 빠르게 증가하였고, IS와 QS 값은 거의 일정하였다.

$Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 시료에서 포화자화 값은 473 K때 0.7 emu/g에서 1073 K때 72.1 emu/g로 급격히 증가하고, 보자력은 673 K때 0.951 kOe에서 1073 K때 0.374 kOe로 급격히 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 건국대학교(2003년)의 특성화 사업 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] G. A. Sawatzky, F. Vander Woude and A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [2] M. M. El-Ocker, M. A. Mostafa, H. M. Talaat Aly, R. L. Mohamed, A. S. T. Saandoun, *phys. stat. sol.(a)*, **158**, 205 (1996).
- [3] C. Yan, F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, *J. Appl. Phys.* **84**, 5703 (1998).
- [4] M. Rajendran, R. C. Pullar, A.K. Bhattacharta, D. Das, S. N. Chintalapudi, C. K. Majumdar, *J. Mag. Mag. Mater.*, **232**, 7 (2001).
- [5] J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **84**, 2801 (1998).
- [6] F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, C. Yan, *Thin Solid Films*, **339**, 209 (1999).
- [7] P. I. Slick, E. P. Wohlfrath (Ed.), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, (1980). pp 196.
- [8] T. Abraham, *Am. Cream. Soc. Bull.* **73**, 62 (1994).
- [9] K. M. Jadhav, V. B. Kawade, K. B. Modi, G. K. Bichile, R. G. Kulkarni, *Physica B*, **291**, 379 (2000).
- [10] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.* **45**, 3777 (1974).
- [11] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.* **63**, 3777 (1988).
- [12] B. Zhou, Y. Zhang, C. Liao, Y. Yu, C. Yan, L. Chen, S. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1188 (2003).
- [13] S. J. Kim, B. R. Myoung, C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7504 (2003).
- [14] V. K. Sankaranarayana, Q. A. Pankhurst, D. P. E. Dickson, C. E. Johnson, *J. Magn. Mater.*, **125**, 199 (1993).
- [15] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addition Wesley co. (1972). pp. 385-389.

Mössbauer Study of $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ Ferrite Powders

Kwang Pyo Chae*, **Jae-Gwang Lee**, and **Hyuck Su Kweon**

Dept. of Applied Physics, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea

Young Bae Lee

Dept. Of Physics, Tonghae 240-150, Korea

(Received 30 September 2003, in final form 20 November 2003)

The $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ ferrite powders have been prepared by the sol-gel method. The crystallographic and magnetic properties of the sample depending on annealing temperature have been investigated by means of x-ray diffraction, FE SEM, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry. The x-ray diffractions of all samples annealing temperature above 873 K clearly indicate the presence of spinel structure, the lattice constant decrease from 8.425 Å at 873 K to 8.321 Å at 1073 K, whereas the particle size rapidly increase from about 39 nm at 673 K to about 108 nm at 1073 K. The Mössbauer spectra annealed above 873 K could be fitted as the superposition of two sextets due to Fe^{3+} at A-site and B-site. The isomer shift (IS) and quadruple splitting (QS) values nearly constant with annealing temperature, whereas magnetic hyperfine field (H_{hf}) of A-site slowly increase and that of B-site fastly increases with increasing annealing temperature. The magnetic behaviour of powders shows that the saturation magnetization increase from 0.7 emu/g at 473 K to 72.1 emu/g at 1073 K while the coercivity decrease from 0.951 kOe at 673 K to 0.374 kOe at 1073 K with increasing annealing temperature.

Key words : Co-ferrite, sol-gel method, Mössbauer spectroscopy, spinel, particle size