

CoFe_{1.9}Ga_{0.1}O₄의 결정학적 및 자기적 성질

이승화* · 김동희 · 김우철 · 홍성렬

충북대학교 자연과학대학 물리학과, 청주 361-173
*충북대학교 공과대학 전기전자공학부, 청주 361-173

김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

(1999년 1월 4일 받음, 1999년 2월 20일 최종수정본 받음)

CoFe_{1.9}Ga_{0.1}O₄의 결정학적 및 자기적 성질 연구를 X-선 회절법, Mössbauer 분광법과 진동시료자화율 측정기(VSM)로 연구하였다. 결정구조는 입방 spinel 구조를 갖으며, 격자상수 $a_0 = 8.386 \pm 0.005$ Å임을 알았다. Mössbauer spectrum은 13 K부터 840 K까지 취하였으며, Néel 온도는 830 ± 3 K로 결정하였다. 상온에서 이성질체이동 결과 사면체(A), 팔면체(B)자리 모두 철 이온의 전하상태가 +3기임을 알았다. 결정내의 Debye 온도가 A 자리는 882 ± 5 K이며 B 자리는 209 ± 5 K로 결정하였다. 또한 Fe³⁺ 이온이 A 자리에서 B 자리로의 원자이동은 350 K 근처에서 시작되었으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여 700 K에서 Fe 이온의 이동율은 73 %이었다.

I. 서 론

최근 급속한 산업 발달에 따른 자성재료 개발 기술은 비약적으로 발달하여 정보산업 분야에서 중추적 역할을 담당하고 있다. 특히 ferrite는 자원이 풍부하고 가격이 저렴하며, 높은 주파수 영역에서 우수한 자기적 특성을 나타내고 있어 자기 헤드, 마이크로파 소자, 자기테이프, 자기기록매체 등으로 널리 활용되어 지고 있다[1, 2]. 이러한 물리적 특성들은 페라이트를 구성하고 있는 양이온의 종류뿐만 아니라 spinel 격자 사이의 양이온 분포에 의해서도 영향을 받는다[1, 2]. 따라서 spinel 페라이트 내의 양이온 분포에 대한 정확한 연구는 매우 중요하다. 최근에 CuFe₂O₄의 B 자리에 있는 Fe 이온의 10 %를 Ga으로 치환한 CuFe_{1.9}Ga_{0.1}O₄를 Mössbauer 분광법으로 연구해 본 결과, A 및 B 자리의 Debye 온도가 큰 차이를 보였고 또 온도증가에 따른 원자의 이동이 A 자리와 B 자리 사이에서 일어남을 발견하였다[3].

이에 본 연구에서는 최근에 다양하게 연구되고 있는 CoFe₂O₄의 B 자리에 있는 Fe 이온의 10 %를 Ga 이온으로 치환시킨 CoFe_{1.9}Ga_{0.1}O₄의 시료를 제조하여 X-선 회절법에 의해 결정구조를 확인하고 Mössbauer 분광법을 이용하여 13 K에서 840 K 까지의 온도 범위에서 자기적 성질 변화를 측정하였으며, 이를 이용하여

Debye 온도를 결정하였으며 A, B 자리의 원자의 이동에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

II. 실험사항

CoFe_{1.9}Ga_{0.1}O₄ 시료제조는 산화물의 고온 합성법을 사용하였다[4]. 우선 순도가 각각 99.995 %, 99.999 %, 99.999 %인 Fe₂O₃, Ga₂O₃ 및 CoO 분말을 300 °C에서 습기를 제거한 후 적정 당량비로 혼합한 후 압력을 가하여 알약 모양으로 만들어 석영 앰플 내에서 500 °C에서 8시간, 800 °C에서 12시간 가열하고 1,000 °C로 올려 48시간 가열한 후 -10 °C/h로 실온까지 식혀 1차 시료를 제조하였다.

이와 같은 시료는 균질성에 문제가 있을 수 있으므로 마노에서 곱게 갈고 알약모양으로 만든 다음 위와 같은 열처리를 반복하였다. 제작된 시료의 조성을 확인하기 위하여 Kevex instrument사 (Hitachi S-2500C) EDS(energy dispersive x-ray spectrometer)를 측정하였으며, 또한 시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuK_α선을 사용하는 SCINTAG 회사 X-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며 γ선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 20 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였다[5]. 시료의 양은 40 mg으로

하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005 인치 직경 1인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열 전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도 조절기(LakeShore사 DRC-91C형)를 이용하여 0.05 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온 dewar (Austin Science Associate사 VF-1000) furnace를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 ± 0.1 K 온도 오차 내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 10^{-6} torr 이상을 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 상온에서 840 K 사이의 온도영역에서 외부자기장을 10 kOe 인가하여 자기모멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 실내온도에서 취한 $\text{CoFe}_{19}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 의 X-선 회절도를 나타낸다.

이 X-선 회절도를 자세히 분석해 본 결과 결정구조는 입방 spinel 구조를 갖고 있음을 알았으며, 각 회절

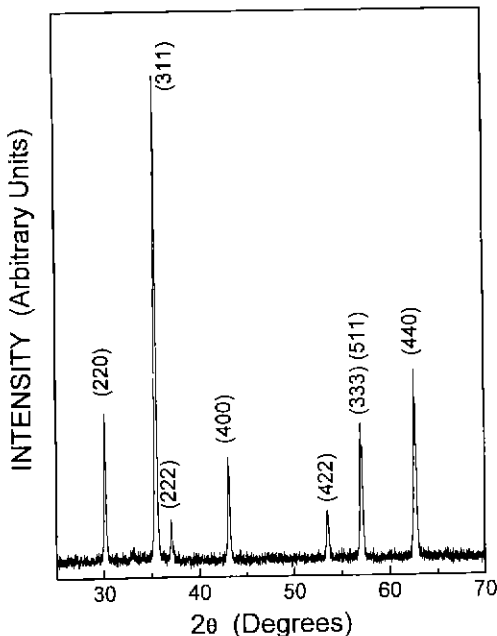


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\text{CoFe}_{19}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ at room temperature.

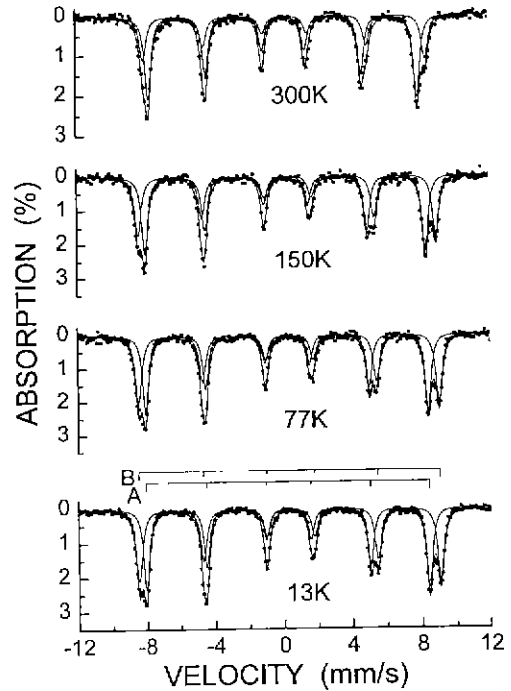


Fig. 2. Mössbauer spectra of $\text{CoFe}_{19}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ at low temperature.

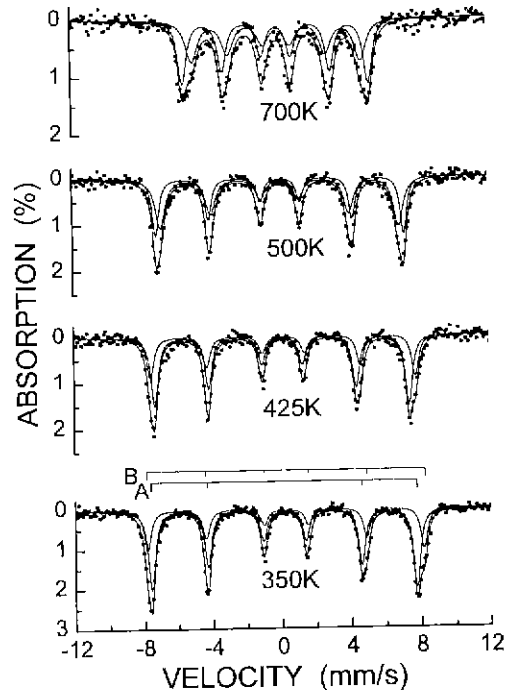


Fig. 3. Mössbauer spectra of $\text{CoFe}_{19}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ at high temperature.

선으로부터 얻은 결정상수 $a_0(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그럴 때 나타나는 직선의 절편 값인 즉 Nelson-Riley 함수 값이 0이 되는 a_0 값을 computer에 의해 최소자승 법으로 맞추어 격자상수 $a_0=8.386 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 을 얻었다[6].

CoFe_{1-y}Ga_yO₄의 Mössbauer spectrum은 13 K로부터 840 K 까지 여러 온도에서 취하였으며 그중 대표적인 것들이 Fig. 2, 3에서 보여주고 있다.

A, B자리 두 set의 공명흡수선으로 구성되어 있는 Mössbauer 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여 두 set 6-선을 Lorentzian 선형

$$y = \left[\frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \right] \quad (1)$$

을 사용하였고, 최소자승법을 이용하여 computer로 각 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 V_i , Γ_i , A_i 는 i 번째 공명흡수선의 속도, 선폭 및 면적이 되고 N 은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이와 같은 분석 결과 얻은 공명흡수선의 위치 V_i 로부터 초미세자기장, 전기사중극자 이동값 및 이성질체 이동치를 계산하였다. 이와 같이 분석한 결과를 Table I에 보여주고 있다.

실내 온도에서 이성질체 이동치는 금속철에 대한 상대값으로 $\delta(A)=0.12 \text{ mm/s}$, $\delta(B)=0.22 \text{ mm/s}$ 로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe³⁺에 해당된다. Fe³⁺ 이온상태는 Table I에서 제시된바 13 K에서 초미세 자기장이 $H_{hf}(A)=512 \text{ kOe}$, $H_{hf}(B)=544 \text{ kOe}$ 으로 저온에서 500 kOe 이상은 전형적인 Fe³⁺ 이온 값을 갖음과 잘 일치하고 있다. 이성질체 이동값의 A 자리 값이 B 자리보다 0.10 mm/s 작은 것은 A 자리의 Fe_A³⁺-O²⁻ 결합이 B 자

Table I. Magnetic hyperfine field H_{hf} , quadrupole shift ΔE_Q , and isomer shift δ at various temperature T for CoFe_{1-y}Ga_yO₄, is relative to the iron metal.

T (K)	H_{hf} (kOe)		ΔE_Q (mm/s)		δ (mm/s)	
	B	A	B	A	B	A
13	544	512	-0.01	-0.00	0.33	0.22
77	542	510	-0.01	-0.00	0.33	0.21
200	532	503	-0.01	-0.00	0.28	0.17
300	515	489	-0.01	-0.00	0.22	0.12
425	478	458	-0.01	0.00	0.13	0.06
575	413	392	-0.01	0.00	-0.01	-0.01
700	333	302	-0.01	0.00	-0.09	-0.04
	(±1)	(±1)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)

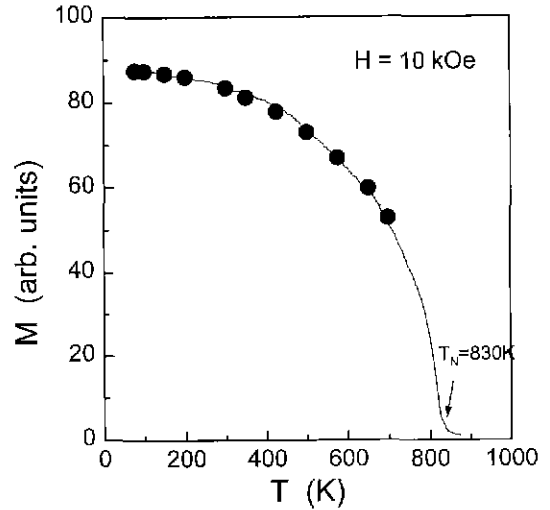


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 10 kOe for CoFe_{1-y}Ga_yO₄. The solid circles are average normalized magnetic hyperfine fields taken from Mössbauer spectra.

리의 Fe_B³⁺-O²⁻ 결합보다 Fe 이온들이 더 강한 공유결합에 참여함으로써 설명할 수 있겠다. Table I에서 온도 변화에 따른 전기사중극자 이동값 ΔE_Q 는 거의 영에 가깝게 나타났으며, 이는 CoFe_{1-y}Ga_yO₄의 결정구조가 입방정형 결정구조임을 의미한다.

CoFe_{1-y}Ga_yO₄의 Néel 온도는 thermal scan 방법에 의해 zero velocity 상태에서 상대적 γ 선 counts를 매 10초당 온도의 함수로 측정하여 Néel 온도를 $830 \pm 3 \text{ K}$ 로 결정하였으며, 이는 VSM으로 온도변화에 따른 magnetic moment로부터 측정한 Néel 온도와 잘 일치하고 있다[7]. Fig. 4는 CoFe_{1-y}Ga_yO₄에 외부자기장을 10 kOe로 가했을 때 온도변화에 따른 자기 모우멘트값의 변화를 나타낸 것이다.

원으로 표시된 것은 Mössbauer 실험에 의한 A, B 자리의 초미세자기장의 평균치를 자기 모우멘트에 규격화시킨 값이며, 실선은 VSM에 의한 자기 모우멘트값으로 Curie 온도 이하에서 잘 일치함을 알 수 있다 또 한 Table II에서처럼 CoFe₂O₄와 비교할 때 B자리의 Fe 이온 중 10%를 Ga으로 치환함에 따라 Néel 온도가 감소함을 알 수 있었다[10]

Fig. 5는 CoFe_{1-y}Ga_yO₄ 내 A, B 자리의 환산 온도에 대한 환산 초미세자기장을 보여주고 있다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험 값이며 실선으로 표시된 값은 spin이 5/2인 Brillouin 이론 곡선 값인데 오차범

Table II. Lattice parameter a_0 , Néel temperature T_N , Debye temperature θ , atomic migration temperature T_m and saturation magnetization M_s for CoFe_2O_4 and $\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$.

Sample	$a_0(\text{\AA})$	T_N (K)	θ (K)		T_m (K)	M_s (emu/g)
			A	B		
CoFe_2O_4	8.381 ± 0.005	870 ± 3	735 ± 5	248 ± 5	400	87
$\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$	8.386 ± 0.005	830 ± 3	882 ± 5	209 ± 5	350	84

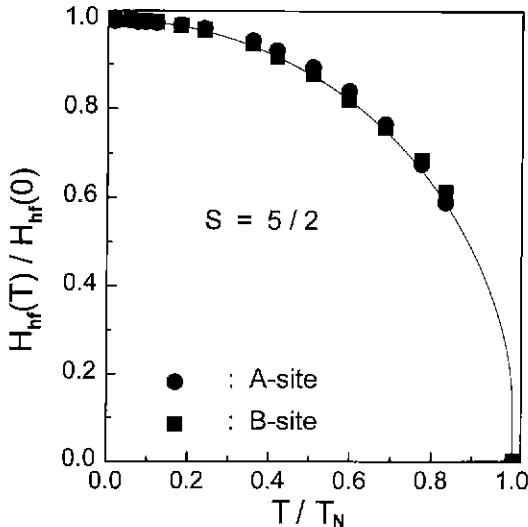
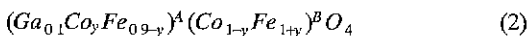


Fig. 5. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_N for the A and B sites of $\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$. Points marked are the experimental values. The full curve is the Brillouin curve for $S = 5/2$.

위 내에서 명확히 잘 일치하고 있다. 이것은 $\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$ 내의 Fe^{3+} 이온들은 $S = 5/2$ 로 high spin 상태를 설명할 수 있겠다.

Fig. 6는 A, B 자리의 공명흡수면적의 비가 온도에 따라서 변하는 모양을 나타내는데 특기할 점은 면적비가 저온에서는 온도상승과 더불어 증가하다가 고온에서는 감소한다는 것이다. 이에 대한 적절한 설명은 원자의 이동에서 찾아 볼 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 Ga^{3+} 이온은 사면체 자리, 즉 A 자리를 강하게 선호하기 때문에 $\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$ 의 원자배치를 다음과 같이 가정할 수 있을 것이다[8,9].



여기서는 B 자리에 있던 Co 이온 중 y개가 A 자리로 이동하고 A 자리에 있던 Fe 이온 중 y개가 B 자리로 옮겨 왔다고 보았다. 이렇게 가정하면 A, B 자리의 면적 비는 다음과 같이 쓸 수 있다.

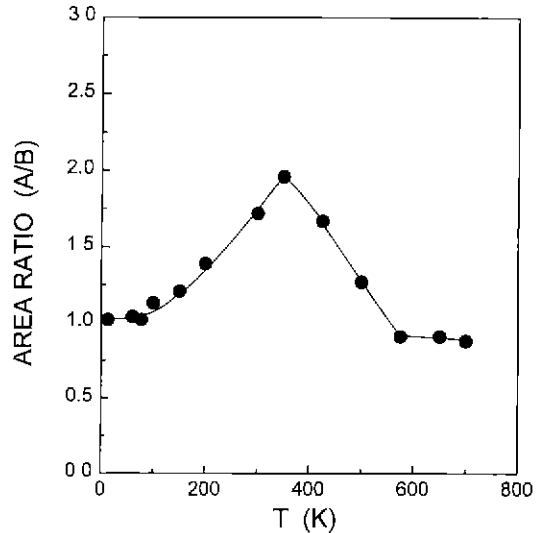


Fig. 6. Temperature dependence of the area ratio of A to B sites for $\text{CoFe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_4$.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(0.9-y)f_A}{(1+y)f_B} \quad (3)$$

여기서 f_A 와 f_B 는 A 자리 및 B 자리에 있는 Fe 이온의 되튐없는 확률(recoilfree fraction)을 각각 나타낸다. 그런데 Debye 모형에 의하면 되튐없는 확률은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k_B\theta} \left(1 + \frac{4T^2}{\theta^2} \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] \quad (4)$$

여기서 E_R 은 14.4 keV에 대한 ^{57}Fe 의 되에너지이고 θ 는 Debye 온도이며, k_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. A, B 자리에 대한 Debye 온도는 스펙트럼 공명흡수면적의 $\ln f$ 와 온도 T^2 과의 함수로 계산하여 선형관계를 Fig. 7에 나타냈으며, 이로부터 얻은 A 자리의 Debye 온도는 $\theta_A = 882 \pm 5$ K이고, B 자리의 경우는 $\theta_B = 209 \pm 5$ K 값을 얻었다.

이는 Table II에서 CoFe_2O_4 의 결과와 비교할 때 Ga 이 치환됨에 따라 A, B 자리의 Debye 온도차가 커지는

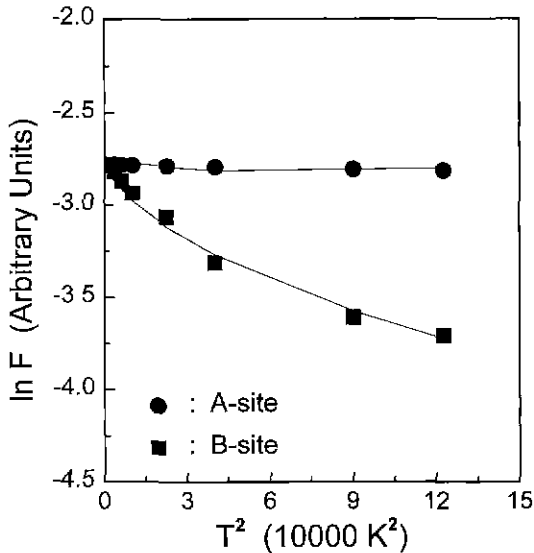


Fig. 7. Natural logarithm of the absorption area, f , vs T^2 for the A and B subspectra of $\text{CoFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$.

특징이 나타났다[10]. 원자의 질량 m , 원자간 거리를 R_0 라고 할 때 고체의 녹는 온도 T_f 는 $m \cdot \theta^2 \cdot R_0^2$ 에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 균기를 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 CoFe_2O_4 에 비하여 Ga이 첨가됨에 따라 A자리의 결합에너지는 증가하고, B자리의 결합에너지는 감소함을 알 수 있었다. 또한 θ_B 는 θ_A 에 비하여 상당히 작기 때문에 (4)식에 의하여 f_B 는 f_A 보다 온도증가에 대하여 급속히 감소할 것이다. 바꾸어 말하면 f_A/f_B 는 온도증가와 더불어 증가할 것이다. 이와 같은 현상은 Fig. 6에서 저온에서의 면적 비의 증가로 나타났다.

그러나 고온에서의 면적 비의 감소현상은 (3)식에 의하여 y 값의 증가 즉 Fe원자의 A 자리로부터 B 자리로의 이동에 의하여 설명할 수 있다. Fig. 6의 면적 비의 실험치와 (4)식의 f 값을 (3)식에 대입하면 y 값을 계산할 수 있으며 그 계산치를 온도의 함수로 그린 것이 Fig. 8이다.

이 Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 원자의 이동은 350 K 부근에서 시작하여 온도 증가와 더불어 증가하게 되며 700 K에서는 73 %가 이동하게 됨을 알 수 있으며, 이는 CoFe_2O_4 의 69 %에 비하여 크게 나타났다[10]. 이러한 점으로 미루어 보아 CoFe_2O_4 에 Ga이 첨가됨에 따라 열 적으로 불안정하다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 Ga이 첨가됨에 따라 Néel 온도가 낮아지는 결과와 잘 일치한다.

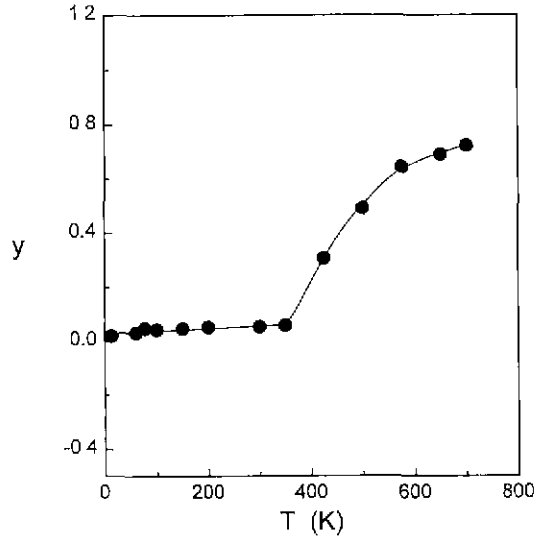


Fig. 8. Temperature dependence of the fraction y of the tetrahedral-site Fe^{3+} ions that migrate to B sites.

IV. 결 론

직접합성법으로 합성한 $\text{CoFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ 에 대해 결정학적 및 자기적 성질 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻었다. 결정구조는 입방 spinel 구조를 갖으며, 격자상수 $a_0 = 8.386 \pm 0.005$ Å임을 알았으며 Mössbauer spectrum은 13 K부터 840 K까지 취하였으며, Néel 온도는 830 ± 3 K로 결정하였으며, 이는 VSM으로 온도 변화에 따른 magnetic moment로부터 측정된 Néel 온도와 잘 일치하고 있다.

상온에서 이성질체이동 결과 사면체(A), 팔면체(B)자리 모두 철 이온의 전하상태가 +3 가임을 알았으며, Fe^{3+} 이온들은 $S = 5/2$ 로 high spin 상태임을 알았다. 결정내의 Debye 온도는 A자리는 882 ± 5 K, B자리는 209 ± 5 K로 결정하였으며, 또한 Fe^{3+} 이온 이 A 자리에서 B 자리로의 원자이동은 350 K 근처에서 시작되었으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여 700 K에서 Fe 이온의 이동율은 73 %이었다. 이는 CoFe_2O_4 에 Ga이 첨가됨에 따라 열 적으로 불안정하다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 Ga이 첨가됨에 따라 Néel 온도가 낮아지는 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단 신소재 연구 조성비

(1997년)와 한국과학재단 연구비(97-0702-0401-5)지원에 의한 것이며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **39**, 1204(1968); *Phys. Rev.* **187**, 747(1969).
 [2] K. Haneda and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **63**, 4258(1988).
 [3] H. N. Ok, K. S. Beak, B. C. Cho, *New Physics*, **29**, 369(1989).
 [4] S. W. Lee, S. I. Park, S. B. Kim, and C. S. Kim, H. N. Ok, *J. Korean Phys. Soc.* **31**, 504(1997).
 [5] H. N. Ok, K. S. Baek, H. S. Lee, and C. S. Kim, *Phys. Rev.* **B41**, 62(1990)
 [6] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160(1945).
 [7] C. S. Kim, S. I. Park, Y. L. Um, S. W. Lee, S. R. Hong, *J. Korean Phys. Soc.* **27**, 323(1994).
 [8] H. N. Ok, Y. K. Kim, *Phys. Rev.* **B36**, 5120(1987).
 [9] R. C. Romeijn, *Philips Res. Rep.* **8**, 321(1953).
 [10] C. S. Kim, S. W. Lee, S. I. Park *J Appl. Phys.* **79**, 5428(1996).
 [11] M. R. De Gurie, R. C. O'Handley, and G. Kalonji, *J. Appl. Phys.* **65**, 3167(1989).

Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{CoFe}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$

Seung Wha Lee*, Dong Hoi Kim, Woo Chul Kim and Sung Real Hong

Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 361-173, Korea

**School of Electrical and Electronics Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-173, Korea*

Chul Sung Kim

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

(Received 4 January 1999, in final form 20 February 1999)

The crystallographic and magnetic properties of the ferrimagnetic $\text{CoFe}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ have been studied by X-ray, Mössbauer measurements. The crystal structure is found to be inverse spinel structure with the lattice constant $a_0 = 8.386 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Mössbauer spectra of $\text{CoFe}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ have been taken at various temperatures ranging from 13 to 840 K. The isomer shifts indicate that the valence states of the Fe ions for tetrahedral (A) and octahedral (B) sites have ferric character. Debye temperatures for the A and B sites are found to be $882 \pm 5 \text{ K}$ and $209 \pm 5 \text{ K}$, respectively. Atomic migration from the A to the B sites starts near 350 K and increases rapidly with increasing temperature to such a degree that 73 % of the ferric ions at the A sites have moved over to the B sites by 700 K.