

Mössbauer 분광법에 의한 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 페라이트 분말의 연구

채광표 · 정성근* · 김원기* · 이성호*

전국대학교 자연과학대학 응용물리학과, *이과대학 물리학과, 충주 380-701

이영배

동해대학교 이공대학, 물리학과, 동해 240-150

(2000년 8월 18일 받음, 2000년 9월 8일 최종수정본 받음)

Co-페라이트 CoFe_2O_4 에서 Fe 이온의 미량을 Co와 Ti 이온으로 치환시킨 시료인 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)을 sol-gel 방법으로 제조하여 Co와 Ti 이온의 치환에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 밝히기 위하여 x-선 회절기, Mössbauer 분광기, 진동자력계 등을 이용한 연구를 하였다. 결정 구조는 전체 조성비 범위에서 spinel임을 알 수 있었으며, 격자 상수 값은 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 $x = 0.00$ 때 8.383 Å에서 $x = 0.10$ 때 8.397 Å으로 선형적으로 증가하였다. 입자의 크기도 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 $x = 0.00$ 때 49.7 nm에서 $x = 0.10$ 때 46.6 nm로 감소하여 세라믹 제조 방법에 비하여 매우 작게 나타났다. Mössbauer spectrum은 상온에서 Fe^{3+} 가 A와 B 자리에 위치하여 나타나는 한 세트의 육중선이 중첩된 모양이었는데, Co-Ti의 치환량 증가에 따라 A자리의 초기세 자기장 값은 거의 일정하였으나 B 자리의 값은 감소하였다. 이성질체 이동값과 사중극자 분열값은 거의 일정하였다. $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 시료에서 포화자화는 $x = 0.00$ 때 77.1 emu/g에서 $x = 0.10$ 때 61.7 emu/g로 선형적으로 서서히 감소하고, 보자력은 $x = 0.00$ 때 545.0 Oe에서 $x = 0.10$ 때 327.0 Oe로 급격히 감소하였다.

I. 서 론

최근에 원하는 특성에 맞고 저온에서 합성할 수 있으며, 양질의 정보저장 능력을 가지는 Ba-ferrite와 Co-ferrite를 다양한 원소로 치환하려는 연구가 활발히 진행되고있다 [1-3]. Ba-ferrite에서 Fe^{3+} 이온을 Co^{2+} - Ti^{4+} 이온으로 치환한 선행 연구에서는 포화자화 값은 거의 변하지 않고 보자력은 감소했다[4, 5]. 그러나 Co-ferrite에서 Fe^{3+} 이온을 Co^{2+} - Ti^{4+} 이온으로 치환한 연구는 부족한 실정이며 특히 sol-gel 방법으로 제조하여 초기세 상호 작용을 연구한 결과는 더욱 미미한 상태이다. Sol-gel법은 기존의 세라믹 방법보다 낮은 온도에서 합성할 수 있어 입자 크기가 작은 분말과 박막을 만들 수 있음이 알려져 있다[6, 7].

이에 본 연구에서는 CoFe_2O_4 의 Fe^{3+} 이온을 Co^{2+} - Ti^{4+} 이온으로 미량 치환한 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)를 sol-gel 방법으로 제조하여 XRD, Mössbauer 분광기, VSM 실험을 통하여 Co-Ti 치환에 따른 자기적 특성 및 결정학적 특성변화를 연구하였다.

II. 실험

Sol-gel법으로 분말합성을 하기 위해 사용한 시약은 순도

98%의 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 97%의 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 이다. 먼저 약 200 ML 2-Methoxyethanol 용매에 Cobalt(II) acetate tetrahydrate를 넣고 30~40분 정도 초음파 세척기(ultra cleaner)로 희석시킨다. 다음에 Iron(III)nitrate nonahydrate를 첨가하여 65~75 °C에서 6시간동안 reflux 시킨다. $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 용액은 휘발성이 강하기 때문에 2-Methoxyethanol 용액에 1:9로 희석시키고 먼저 reflux시킨 용액을 40~50 °C 까지 떨어뜨린 다음 첨가하여 2시간 동안 reflux 시킨다. 이렇게 만든 용액을 110 °C에서 24시간 동안 건조시켜 만든 시료를 모아 유발에 넣어 분쇄시켜 분말로 만들어 furnace에 넣어 600 °C로 12시간 동안 1차 열처리한다. 2차 열처리를 800 °C에서 12시간 동안하여 최종시료를 만들었다.

이렇게 만든 분말을 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)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 분석하였다. 또 자기적 성질을 알아보기 위하여 VSM장치인 D/Max-3C 모델을 이용하여 15 kOe의 외부 자기장에서의 자기이력곡선을 측정하였으며, Mössbauer 스펙트럼은 등가속도형 분광계로 측정하였고, 모든 스펙

트럼은 Lorentzian함수를 모함수로 하는 컴퓨터 프로그램을 이용해 최소자승법으로 fitting 하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1은 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 시료의 x-선 회절실험 결과이다. 그림에서 보듯이 결정이 잘 형성되었으며, 결정구조는 단일상의 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-Riley 함수

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

을 이용하였다. 분석 결과 미소 치환량의 모든 범위 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)에서 실험 결과와 이론적으로 계산한 격자상수의 값이 거의 같게 나타났다.

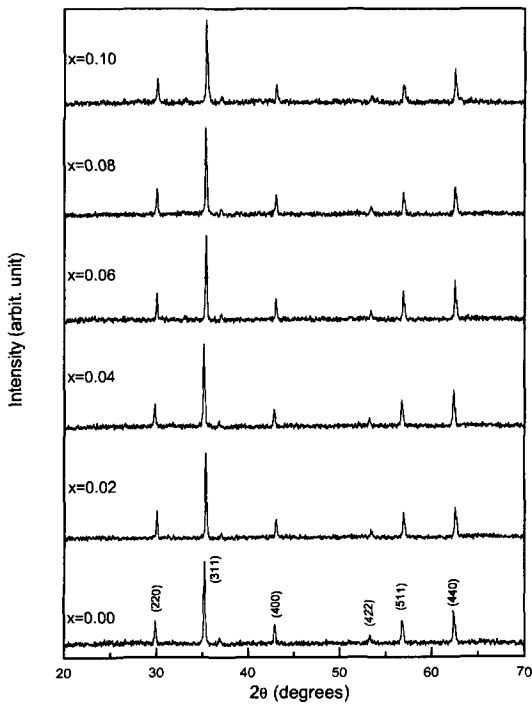


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ at room temperature.

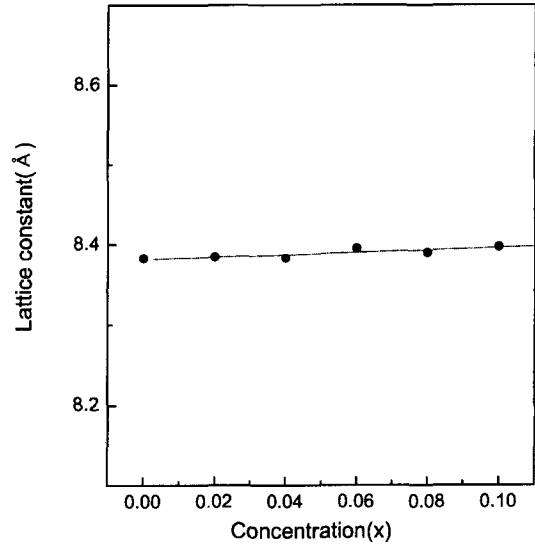


Fig. 2. Variation of lattice parameter a with Co-Ti concentration in $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

그림 2에서 보는바와 같이 격자상수 a 값은 $x = 0.00$ 때는 8.383 \AA 이고 $x = 0.10$ 때는 8.397 \AA 으로 치환량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 이것은 Ti^{4+} 와 Co^{2+} 의 이온반경이 각각 0.068 \AA 와 0.074 \AA 로 Fe^{3+} 의 이온반경 0.064 \AA 보다 약간 크기 때문이다. 그런데 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1차 열처리만 했던 시료에서는 x-선 peak의 오차폭이 컸을 뿐만 아니라 $x = 0.00$ 에서 $x = 0.04$ 까지는 격자 상수가 감소하다가 그 이상에서는 증가하는 것으로 나타났는데 이는 충분한 결정성장이 이루어지지 않았기 때문에 나타났던 것이라고 생각된다.

치환에 따른 평균입자의 크기를 구하기 위해 Sherrer 공식

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

을 이용하여 입자 크기를 구하였으며 t 는 결정의 크기, λ 는 x-선의 파장, B 는 주 peak(311)의 반폭치, θ_B 는 주 peak(311)의 각도를 나타낸다. 그림 3에서 보듯이 입자의 크기는 치환량의 증가에 따라 선형적으로 조금씩 작아짐을 알 수 있으며, $x = 0.00$ 때는 입자의 크기가 49.8 nm 이고, $x = 0.10$ 때는 46.6 nm 로 감소하였다. 이는 sol-gel법을 이용한 시료의 입자 크기가 기존의 세라믹 방법보다 작고 미세한 형태를 이루어짐을 알 수 있었다. 그런데 1차 열처리만 했던 시료에서는 입자크기가 42.5 nm 에서 21 nm 범위로 더 작게 나타났던 것으로 보아 열처리 온도가 높은 경우에 입자 크기는 더 커짐을 알 수 있다.

그림 4는 상온에서 측정된 Mössbauer spectrum으로

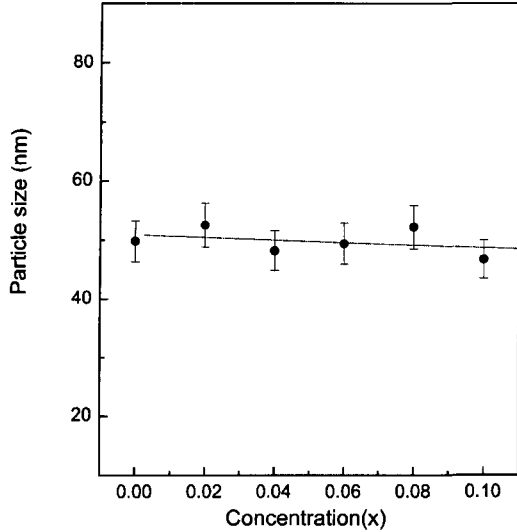


Fig. 3. Variation of the particle size with Co-Ti concentration in $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

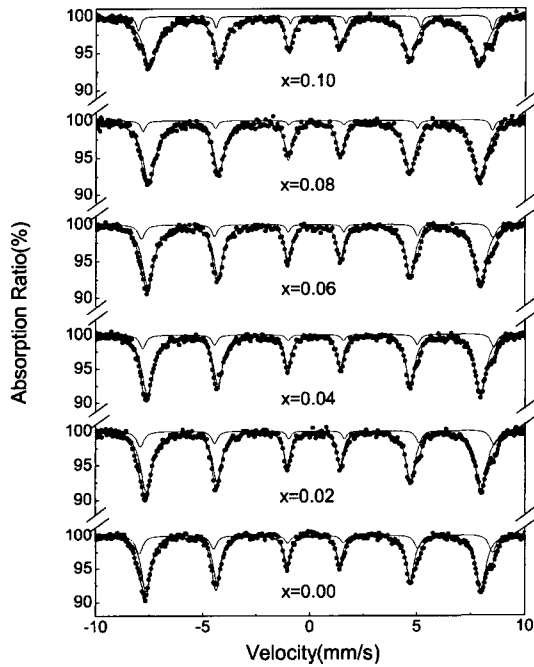


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ at room temperature.

Zeeman 효과에 의한 육중선이 잘 나타남을 알 수 있으며, Table I 은 spectrum을 컴퓨터로 fitting한 값으로서 공명 위치에 따른 초미세 자기장(H_{hf})값, 이성질체 이동(IS)값과 전기 사중극자 분열(QS)값을 나타낸 것이다. 이성질체이동 값은 0.169 mm/s에서 0.325 mm/s의 범위로, A와 B-

Table I. Mössbauer parameters of $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ at room temperature.

x	H_{hf} (kOe)		IS (mm/s)		QS (mm/s)	
	A	B	A	B	A	B
0.00	511.5	485.1	0.270	0.169	-0.004	-0.005
0.02	511.9	484.7	0.325	0.178	0.006	-0.010
0.04	507.9	482.1	0.320	0.180	0.092	-0.014
0.06	508.9	481.3	0.293	0.185	0.041	-0.011
0.08	506.0	479.0	0.311	0.184	0.056	-0.005
0.10	512.3	476.4	0.277	0.183	-0.144	-0.016

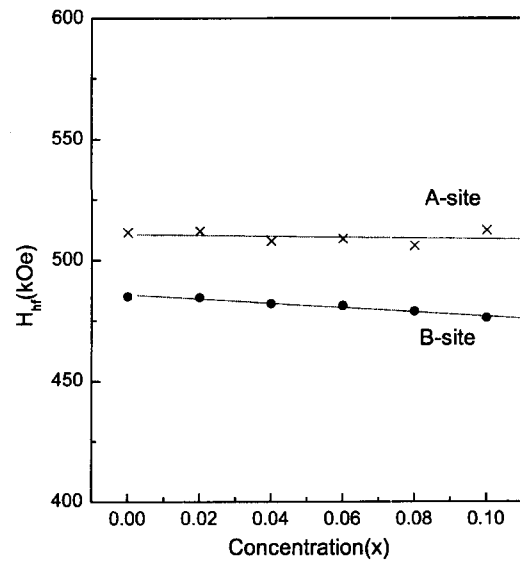


Fig. 5. Variation of magnetic hyperfine fields (H_{hf}) of each site for $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ versus x at room temperature.

site에 철이 Fe^{3+} 상태로 존재함을 알 수 있다. 전기 사중극자 분열값은 Co-Ti의 치환량에 따라 큰 영향을 받지 않으며, A와 B-site 모두 0에 가까운 값으로 Co-Ti의 치환이 구대칭적 전자분포에 영향을 거의 주지 않음을 알 수 있다. 또 초미세 자기장 값은 그림 5에서 보듯이 A-site는 거의 일정하고 B-site는 조금씩 감소하였는데 이것은 Fe^{3+} 이온($5 \mu_B$) 대신 Co^{2+} 이온($3 \mu_B$)과 Ti^{4+} 이온(nonmagnetic)이 치환됨에 따라 A-site와 B-site 사이에 초교환 상호작용(superexchange)이 약해짐을 의미한다. 그런데 Mössbauer 변수들의 값 변화는 1차 열처리만 한 시료서도 같게 나타난 것으로 보아 열처리가 초미세 상호 작용에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

Co-Ti의 치환량의 증가에 따라 전반적으로 Mössbauer spectrum의 흡수율은 감소하였으며, 치환량에 따라 A/B-site의 면적비가 감소하였다. Ti^{4+} 이온이 B-site에만 들어

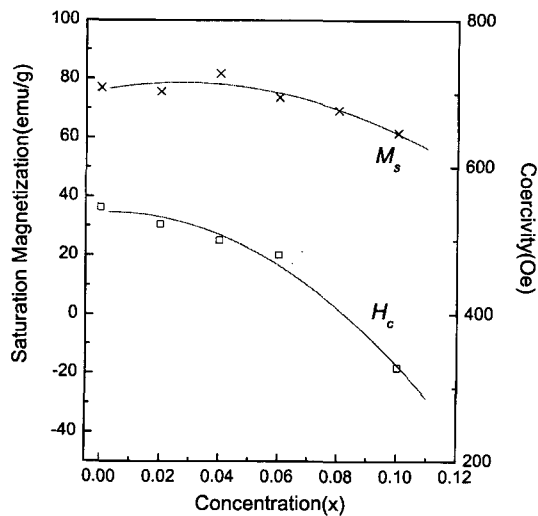


Fig. 6. Variation of the saturation magnetization and the coercivities with x in $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

간다는 선행연구[5] 결과를 고려하여 이온 분포식을 써 보면 아래와 같다.

- $x = 0.00$ 때 $(\text{Co}_{0.614} \text{Fe}_{0.386})[\text{Co}_{0.386} \text{Fe}_{1.164}]\text{O}_4$
- $x = 0.02$ 때 $(\text{Co}_{0.731} \text{Fe}_{0.269})[\text{Co}_{0.289} \text{Fe}_{1.691} \text{Ti}_{0.02}]\text{O}_4$
- $x = 0.04$ 때 $(\text{Co}_{0.777} \text{Fe}_{0.223})[\text{Co}_{0.236} \text{Fe}_{1.697} \text{Ti}_{0.04}]\text{O}_4$
- $x = 0.06$ 때 $(\text{Co}_{0.801} \text{Fe}_{0.199})[\text{Co}_{0.260} \text{Fe}_{1.680} \text{Ti}_{0.06}]\text{O}_4$
- $x = 0.08$ 때 $(\text{Co}_{0.856} \text{Fe}_{0.144})[\text{Co}_{0.224} \text{Fe}_{1.696} \text{Ti}_{0.08}]\text{O}_4$
- $x = 0.10$ 때 $(\text{Co}_{0.896} \text{Fe}_{0.104})[\text{Co}_{0.204} \text{Fe}_{1.696} \text{Ti}_{0.10}]\text{O}_4$

$\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 의 거시적인 자기적 특성을 VSM을 이용하여 측정하였다. 그림 6은 Co-Ti의 치환량에 따른 포화자화(saturation magnetization)와 보자력(coercivity)을 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 포화자화 값은 $x = 0.00$ 때 77.13 emu/g에서 $x = 0.10$ 때 61.73 emu/g 정도로 Co-Ti의 치환량 증가에 따라 서서히 감소하고, 보자력은 $x = 0.00$ 때 540.2 Oe에서 $x = 0.10$ 때 327.0 Oe로 급격히 감소함을 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급한대로 Mössbauer 실험 결과에서 Fe^{3+} 이온($5 \mu_B$) 대신 Co^{2+} 이온($3 \mu_B$)과 Ti^{4+} 이온(nonmagnetic)이 치환됨에 따라 A-site와 B-site 사이

에 초교환 상호작용(superexchange)이 약해지기 때문이라는 결과와 일치하는 내용이다.

IV. 결 론

Sol-gel 방법으로 Co-Ti의 미소치환에 따른 $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)를 제조하였다. XRD 회절 실험을 통해 그 결정 구조가 spinel임을 알 수 있었으며, 격자 상수 값은 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 $x = 0.00$ 때는 8.383 Å에서 0.10 때는 8.397 Å으로 선형적으로 증가하였다. 입자의 크기도 $x = 0.00$ 때는 49.8 nm에서 $x = 0.10$ 때는 46.6 nm로 감소하여 세라믹 제조방법에 의한 것보다 매우 작게 나타났다.

Mössbauer spectrum은 상온에서 A자리와 B자리에 의한 육중선이 중첩되어 나타났는데 Co-Ti의 치환량의 증가에 따라 A자리의 초미세 자기장 값은 일정하였으나 B자리의 값은 약간씩 감소하였고, IS와 QS값은 거의 일정하였다.

$\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 시료에서 포화자화 값은 $x = 0.00$ 때 77.1 emu/g에서 $x = 0.10$ 때 61.7 emu/g로 Co-Ti의 치환량 증가에 따라 서서히 감소하고, 보자력은 $x = 0.00$ 때 540.2 Oe에서 $x = 0.10$ 때 327.0 Oe로 급격히 감소하였다.

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] X. Sui, and M. K. Kryder, Appl. Phys. Lett. **63**, 1582 (1993).
- [5] P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, J. Appl. Phys. **79**, 6338(1996).
- [6] J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **84**, 2801(1998).
- [7] F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, C. Yan, Thin Solid Films, **339**, 209(1999).

Mössbauer study of $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ferrite powders

Kwang Pyo Chae, Sung Keun Chung, Won Ki Kim, and Sung Ho Lee

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

Young Bae Lee

Dept. of Physics, Tonghae University, Tonghae 240-150, Korea

(Received 18 August 2000, in final form 8 September 2000)

Ultra-fine $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ferrite powders have been prepared by the sol-gel method. The crystallographic and magnetic properties of the sample have been investigated by means of x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry. The formation of nano crystallized particles is confirmed. The x-ray diffractions of all samples with various compositions clearly indicate the presence of spinel structure. The Mössbauer spectra could be fitted as the superposition of two sextets due to Fe^{3+} at A-site and B-site. The IS and QS values nearly constant with substituted Co-Ti contents, whereas H_{hf} of B-site decreases with increasing Co-Ti substitution in $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$. The magnetic behaviour of powders shows that the saturation magnetization and the coercivity decrease with increasing x in $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.