

Sol Gel 방법으로 제조한 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말과 박막의 열처리 효과

채광표* · 이재광 · 권혁수 · 김정훈

건국대학교 자연과학대학 응용물리학과, 충북 충주시 단월동 322, 380-701

이영배

동해대학교 이공대학 물리학과, 강원도 동해시 지흥동 산119, 240-150

(2005년 4월 1일 받음, 2005년 6월 8일 최종수정본 받음)

Co 페라이트 $CoFe_2O_4$ 에서 Fe의 미량을 Al로 치환시킨 시료인 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말과 박막을 sol-gel 방법으로 각각 제조하였다. 이 시료에 대한 열처리 온도에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 비교하기 위하여 X-선 회절기, FE-SEM, Mössbauer 분광기, 진동자력계 등을 이용한 측정을 하였다. 분말 시료를 673 K 이상으로 열처리 했을 때 cubic spinel 구조가 나타나기 시작하고, 박막 시료는 873 K 이상으로 열처리 했을 때 cubic spinel 구조가 나타나기 시작했다. Mössbauer 분광 분석을 통해 873 K 이상의 온도로 열처리한 분말시료에서 준강자성 성질이 얻어졌으나 673 K로 열처리한 시료는 작은 입자크기 때문에 상자성이 공존하고 473 K로 열처리한 시료는 상자성 성질만이 나타났다. VSM 측정에서 분말 시료의 보자력이 673 K에서 열처리한 시료까지는 증가하다가 그 이상 열처리한 시료에서는 감소하였으며, 포화자화는 열처리 온도가 높아질수록 계속 증가하였다. 그러나 박막 시료는 873 K에서 열처리한 경우 보자력이 1.084 kOe이었으나 1073 K에서 열처리한 시료의 경우 0.540 kOe로 열처리 온도가 증가할수록 보자력이 오히려 감소하였다.

주제어 : Co 페라이트, Sol gel 방법, 보자력, Mössbauer, VSM

I. 서 론

최근에 원하는 특성에 맞고 저온에서 합성할 수 있으며, 양질의 정보저장 능력을 가지는 Ba-페라이트와 Co-페라이트를 다양한 원소로 치환하는 연구가 활발히 수행되고 있다[1-3].

그 중에서 Co-페라이트($CoFe_2O_4$)는 잘 알려진 바와 같이 Co^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온이 80 % 정도 inverse된, 즉 $(Co_{0.2}Fe_{0.8})[Co_{0.8}Fe_{1.2}]O_4$ 와 같은 양이온분포식을 갖는 inverse spinel인 페라이트가 갖는 높은 학문적 가치 때문에 지속적으로 연구되어 왔다[3-6]. 최근에는 Co-페라이트의 높은 화학적 안정성과 자기 광학적 특성, 정보 저장소재로서의 적당한 자기적 특성 때문에 현재 많이 쓰이는 금속 박막의 대안으로 자기적 또는 자기광학적 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 Co-페라이트의 특성을 개선시키기 위한 연구도 여러 각도로 수행되고 있는데, 한 예로 Co-페라이트의 높은 Néel 온도 (860 K) 및 높은 보자력(5000 Oe)의 개선을 위한 다른 이온과의 치환과 그리고 향상된 기록밀도를 위한 초미세 분말의 제조 등이다[4-8].

이에 본 연구에서는 sol-gel 방법으로 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말과 박막을 각각 제조하여 열처리 온도에 따른 결정학적 및 자기적 특성을 X-선 회절기(XRD), Mössbauer 분광기, 진동

자력계(VSM) 등으로 비교 분석하였다.

II. 실험

Sol-gel법으로 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말 합성을 하기 위해 사용한 시약은 모두 순도 98 %의 $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 이었다. 먼저 약 200 ML 2-Methoxyethanol 용매에 Cobalt(II) acetate tetrahydrate를 넣고 30~40분 정도 초음파 세척기로 희석시켰다. 다음에 iron(III) nitrate nonahydrate를 첨가하여 65~75°C에서 6시간 동안 reflux 시키고 40~50°C까지 냉각시킨 후, $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 용액을 첨가하여 12시간 동안 또 다시 reflux시켰다. 이렇게 만든 용액을 110°C에서 24시간 동안 건조시켜 만든 시료를 모아 유발에 넣어 분쇄하여 분말로 만들어 전기로에서 각각 473 K, 673 K, 773 K, 873 K, 973 K 및 1073 K로 12시간 동안 열처리 한 후 분말시료로 만들었다.

$Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 박막을 제조하기 위해 spin coating 방법을 이용하였다. 박막 제조 시 사용한 기판은 $11 \times 11 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 크기의 Si(100)/ $SiO_2(2000 \text{ \AA})$ 이었다. 먼저 기판을 $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 2$ 용액을 이용하여 초음파 세척기에서 10 분 정도 세척하고 다시 증류수를 이용하여 초음파 세척기로 5분 정도 세척한 다음, 건조기에서 충분히 습기를 제거하였다. Spin coating 박막의 제조 과정은 일반적으로 deposition, spin-

*Tel: (043) 840-3623, E-mail: kpchaee@kku.ac.kr

on 그리고 evaporation의 세 과정을 거치는데 먼저 용액을 기판 위에 충분히 쌓고, 4000 rpm으로 30초간 회전시킨 후 hot plat 위에서 390 K에서 3분간, 450 K에서 10분간 열을 가했다. 1000 Å 이상의 박막두께를 얻기 위하여 위의 과정을 10번 반복하였고 473 K~1073 K의 다양한 온도 범위에서 각각 12시간 동안 열처리하였다.

이렇게 만든 분말과 박막 시료를 Cu Kα(λ=1.5418 Å)을 사용 X-선 회절 실험을 하여 입자의 결정 구조를 확인하였고 JCPDS 카드와 대조하여 miller 지수를 정하였다. 또 정확한 격자상수를 알아내기 위하여 Nelson-Riley 함수를 사용하였으며 컴퓨터를 이용하여 최소 자승법으로 결정구조를 분석하였다. 또 자기적 성질을 알아보기 위하여 VSM 장치인 D/Max-3C 모델을 이용하여 10 kOe의 외부자기장에서의 자기이력곡선을 측정하였다. 분말 시료의 Mössbauer 스펙트럼은 등가속도형 분광계로 측정하였고, 모든 스펙트럼은 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 컴퓨터 프로그램을 이용해 최소자승법으로 fitting하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 Al_{0.2}CoFe_{1.8}O₄ 박막에 대한 X-선 회절 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 873 K 이상의 열처리 온도에서 cubic spinel 구조가 나타나기 시작하였으며, 그 이상의 열처

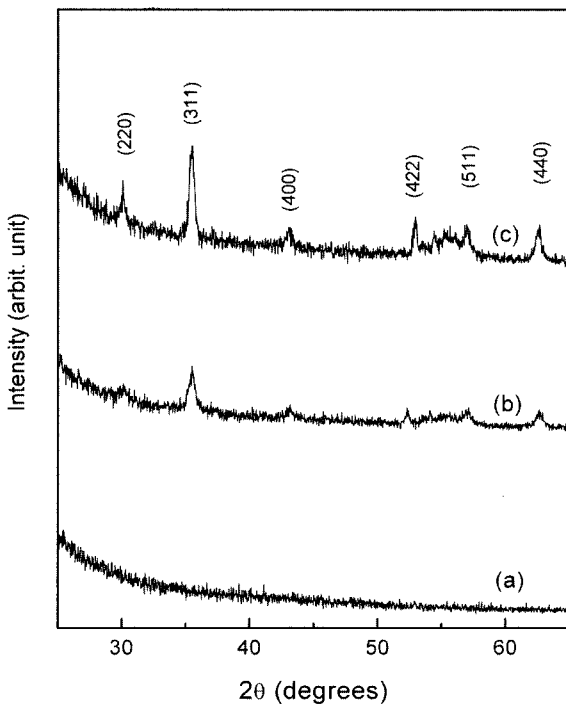


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Al_{0.2}CoFe_{1.8}O₄ film at various annealing temperatures; (a) 673 K, (b) 873 K, and (c) 1073 K.

리 온도에서는 완전한 cubic spinel 구조를 얻을 수 있었다. 그러나 분말의 경우에는 673 K에서부터 cubic spinel 구조가 나타나기 시작한다[9].

박막의 경우 673 K 이하에서 열처리한 시료에서는 X-ray 회절 peak을 관찰할 수 없었는데 이는 시료가 결정화되기에 충분히 온도가 높지 않아 비정질 상태로 존재하거나 입자 크기가 매우 작기 때문으로 생각된다. 입자의 크기가 임계치 이하에서는 격자의 진동으로 인하여 peak 선폭이 넓어진다고 알려져 있는데[10], 분말 및 박막에 대한 (311)면 방향의 회절도를 관찰하면 그러한 현상을 확인할 수 있었다. 즉 낮은 온도에서 열처리한 시료에서는 상당히 넓은 peak을 보이다가 열처리 온도가 올라가면서 폭이 좁아지는 경향을 보이고 있다.

분말의 경우의 입자크기를 Scherrer 식[11]

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

을 사용하여 구했는데 여기서 t 는 결정립의 크기, λ 는 X-ray 회절에 사용된 파장, B 는 주 peak(311)의 반가폭, θ_B 는 주 peak(311)의 각도를 나타낸다. 입자의 크기는 열처리 온도에 따라 673 K의 39 nm에서 1073 K일 때 108 nm로 그 크기가 증가함을 알 수 있었으며, 입자의 크기가 커진 것을 FE-SEM으로도 확인할 수 있었다[9].

Table I과 II는 완전한 spinel 구조를 이루는 분말 및 박막의 입자크기와 격자상수를 비교한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 열처리 온도가 올라감에 따라 분말과 박막 모두 입자 크기가 증가하지만 격자상수 값은 873 K 이상에서 감소하는 경향을 보이고 있다.

Al_{0.2}CoFe_{1.8}O₄ 분말에 대한 열처리 온도에 따른 미시적인 자기적 성질을 알아보기 위해 실온에서 Mössbauer 분광실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Table I. Particle size of Al_{0.2}CoFe_{1.8}O₄ powder and film at various annealing temperatures

T (K)	Particle size (nm)				
	673	773	873	973	1073
Powder	39.34	41.08	54.23	66.63	108.0
Film	25.38	-	30.10	-	42.55

Table II. Lattice constant of Al_{0.2}CoFe_{1.8}O₄ powder and film at various annealing temperatures

T (K)	Lattice constant (Å)				
	673	773	873	973	1073
Powder	8.2233	8.4014	8.4247	8.3900	8.3213
Film	-	-	8.3815	-	8.3424

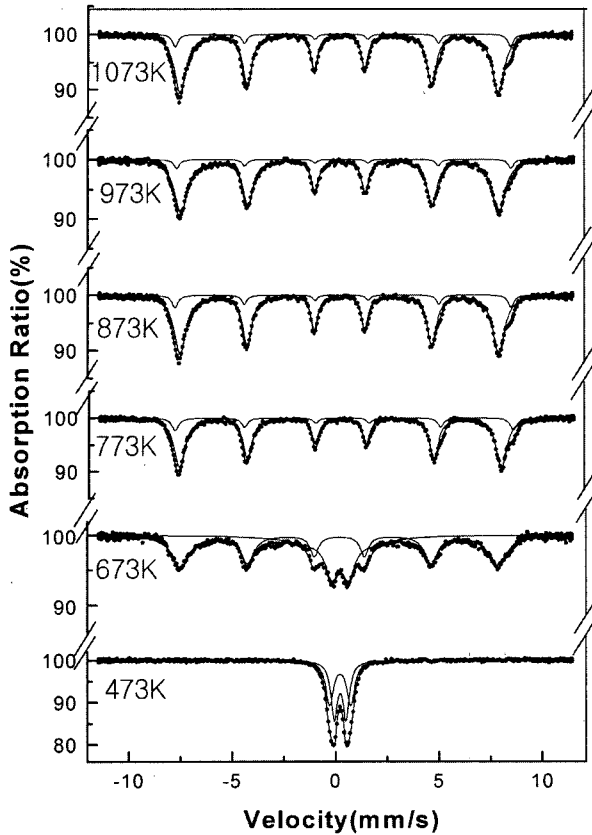


Fig. 2. Mössbauer spectra of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ powder annealed at 473 K, 673 K, 773 K, 873 K, 973 K, and 1073 K.

앞의 XRD 분석결과와 같이 873 K 이상에서 열처리한 분말 시료는 Zeeman 효과에 의한 육중선으로써 완전한 준강자성의 Mössbauer 스펙트럼이 나타났고, 673 K에서 열처리한 시료는 준강자성과 사중극자에 의한 이중선으로 상자성이 공존해 있는 스펙트럼, 473 K에서 열처리한 시료는 이중선으로 상자성의 Mössbauer 스펙트럼이 관찰되었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가하여 나타난 결과로 볼 수 있으며 앞서 XRD 분석으로부터 673 K 이하의 열처리 시료에서 나타나는 40 nm 이하의 작은 입자크기 때문에 상자성 현상이 나타난 것이라고 생각된다. 또 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 있었으며, 초미세 자기장 값은 A-site는 거의 일정하고 B-site는 조금씩 증가하였다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 이온들이 제자리를 차지하게 되어 결정구조가 점차로 안정화됨에 따라 A-site와 B-site 사이에 초교환 상호작용(superexchange)이 강해짐을 의미하는 것으로 이미 해석된 바 있다[9]. 열처리온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼의 흡수면적으로부터 준강자성체와 상자성체의 존재비율을 구하였으며 Fig. 3에 그 결과를 나타내었

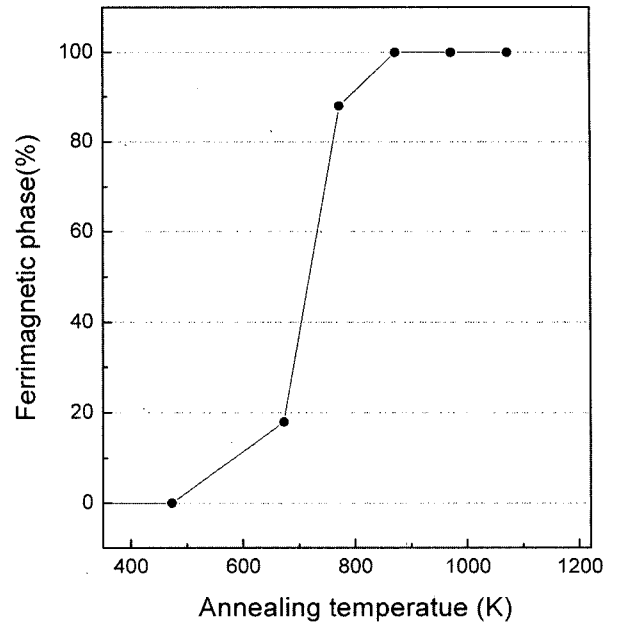


Fig. 3. Portion of ferrimagnetic phase dependent on annealing temperature of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ powder.

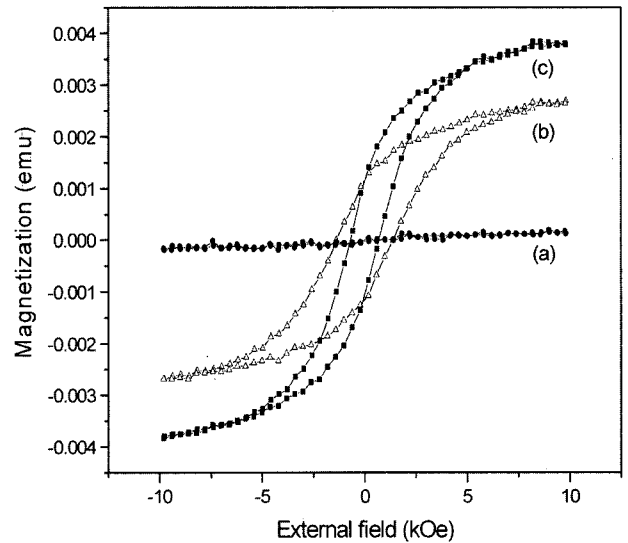


Fig. 4. Hysteresis curves of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ film annealed at (a) 673 K, (b) 873 K, and (c) 1073 K.

다. 준강자성체 비율은 473 K에서 열처리한 시료의 경우는 0%, 673 K에서 18%, 773 K에서 88%이며, 873 K, 973 K 및 1073 K에서 열처리한 시료는 준강자성체 비율이 모두 100%로 분석되었다.

$Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 의 분말 및 박막의 열처리 온도에 따른 거시적인 자기적 성질은 VSM으로 측정하였다.

Fig. 4는 상온에서의 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 박막에 대한 자기이력 곡선이고, 열처리 온도에 따른 분말과 박막의 보자력과 포화

Table III. Saturation magnetization and coercivity of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ powder at various annealing temperatures

T (K)	M_S (emu/g)	H_C (kOe)
473	0.6	0
673	25.6	0.950
773	47.4	0.903
873	48.4	0.843
973	54.8	0.673
1073	72.1	0.373

Table IV. Coercivity of $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ film at various annealing temperatures

T (K)	H_C (kOe)
673	0.050
873	1.084
1073	0.540

자화를 Table III과 IV에 나타내었다. 분말 시료의 경우 보자력은 673 K에서 열처리한 시료까지 증가하다가 그 이후의 시료에서는 감소하는 경향을 보이고 있고 포화자화는 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 실험결과는 열처리 온도에 따라 소성되는 페라이트 입자크기의 변화가 일어나므로 일반적인 분말에서의 입자크기에 따른 보자력과 포화자화의 관계로써 설명이 가능하다[12]. 정성적으로 포화자화는 자성체 입자가 커지면 증가하다가 어느 정도 크기에서는 더 이상 증가하지 않으며, 단일자구를 가질 때까지 입자크기의 증가는 입자의 열운동을 감소시켜 보자력이 증가하며 단일자구 영역 이상에서는 다자구를 형성해 자화량이 자벽 이동에 의해서 변화되기 때문에 보자력은 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다. Co-페라이트가 단일자구를 갖는 입자크기는 대략 70 nm로 알려져 있다. 이는 앞에서 언급한대로 Mössbauer 측정 결과에서 열처리 온도에 따라 A-site와 B-site 사이에 초교환 상호작용이 변하기 때문이라는 결과와 일치하는 내용이다.

그러나 박막의 경우에는 열처리 온도가 올라감에 따라 상자성에서 준강자성으로 변화되었으며, 또한 873 K에서 열처리한 시료의 경우 보자력이 1.084 kOe, 1073 K에서 열처리한 시료의 경우 0.540 kOe로 열처리 온도가 더욱 증가함에 따라 보자력이 점차 감소하였다.

IV. 결 론

Sol-gel 방법으로 단일상의 스피넬 $Al_{0.2}CoFe_{1.8}O_4$ 분말 및

박막을 제조하여 열처리 온도에 따른 결정학적 및 자기적 특성을 조사하였다. XRD 분석을 통해 분말의 경우 673 K와 박막의 경우 873 K 이상의 열처리 온도에서 cubic spinel 구조가 나타나기 시작하고, 그 이상의 열처리 온도에서는 분말과 박막 모두 완전한 cubic spinel 구조를 얻을 수 있었다. Mössbauer 분광 분석을 통해 873 K 이상의 온도로 열처리한 분말시료에서 준강자성의 성질이 얻어졌으나, 673 K로 열처리한 시료는 작은 입자크기 때문에 상자성이 공존하며 473 K에서 열처리한 시료는 상자성 성질만이 나타났다. VSM 측정에서 분말의 보자력은 673 K에서 열처리한 시료까지는 증가하다가 그 이후에서는 감소하였으며, 포화자화는 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 박막은 873 K에서 열처리한 시료의 보자력이 1.084 kOe이었으나, 1073 K에서 열처리한 시료의 보자력은 0.540 kOe로 열처리 온도가 증가하면 보자력이 오히려 감소하였다.

참고문헌

- [1] C. Yan, F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, and C. Liao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 5703(1998).
- [2] M.M. El-Ocker, M.A. Mostafa, H.M. Talaat Aly, R.L. Mohamed, and A.S.T. Saandoun, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **158**, 205(1996).
- [3] G.A. Sawatzky, F. Vander Woude, and A.H. Morrish, *Phys. Rev.*, **187**, 747(1969).
- [4] L. Rout, P. Tailhades, and A. Rousset, *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**, 389(1996).
- [5] K.P. Chae, Y.B Lee, J.G Lee, and S.H. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.*, **220**, 59(2000).
- [6] C. Yan, F. Cheng, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **84**, 5703(1998).
- [7] J.G Lee, J.Y. Park, and C.S. Kim. *J. Mater Sci.*, **53**, 3965(1998).
- [8] F. Cheng, Z. Peng, Z. Xu, C. Liao, and C. Yan, *Thin Solid Films*, **339**, 109(1999).
- [9] 채광표, 이재광, 권혁수, 이영배, *한국자기학회지*, **13**, 231(2003).
- [10] G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, and A.H. Morrish, *Phys. Rev.*, **187**, 747(1971).
- [11] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addition Wesley Co. (1978).
- [12] B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addition Wesley Co. (1972).

Annealing Effects on $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ Ferrite Film and Powder

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

Department of Applied Physics, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea

Young Bae Lee

Department of Physics, Tonghae University, Tonghae 240-150, Korea

(Received 1 April 2005, in final form 8 June 2005)

The $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ ferrite films and powders were prepared by the sol-gel method. The crystallographic and magnetic properties of the samples were examined with annealing temperature by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry. The powder samples showed the presence of spinel structure at annealing temperatures above 673 K, while the film samples indicated the spinel structure above 873 K, also the particle size increased with rising annealing temperatures. The Mössbauer spectra of $\text{Al}_{0.2}\text{CoFe}_{1.8}\text{O}_4$ powder annealed above 873 K could be fitted as the superposition of two Zeeman sextets due to ferrimagnetic phase. And the spectra of annealed at 673 K exhibited the superposition of ferrimagnetic and paramagnetic phase and those of annealed at 473 K showed only a paramagnetic phase. The magnetic behaviour of powders appeared that the coercivity increased until annealed at 673 K but decreased above this temperature. The coercivity of the film samples decreased from 1.084 kOe at 873 K to 0.540 kOe at 1073 K with increasing annealing temperatures.

Key words : Co ferrite, sol gel method, coercivity, Mössbauer, VSM