

Cr, Mn, Al 이 치환된 Ba-ferrite의 뫼스바우어 분광학적 및 자기적 특성 연구

국민대학교

이상원*, 최동혁, 안성용, 손지희, 김철성

Mössbauer Studies and magnetic properties of (Cr, Mn, Al) substituted Ba-ferrite.

Kookmin Univ.

Sang Won Lee*, Dong Hyeok Choi, Sung Yong An,

Ji Hee Son, and Chul Sung Kim

1. 서 론

M-type hexa-ferrite $BaFe_{12}O_{19}$ 는 높은 보자력과 함께 화학적으로 안정하고 높은 전기 저항을 가지고 있어서 영구자석으로 아주 우수한 특성을 가지고 있으며, 고밀도 자기 기록 매체로서 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 microwave용이나 고주파 장치의 소자, 전파흡수체 및 전파 차폐체로서 주목 받고 있는 재료이다. Ba-ferrite는 $4f_2$, $2a$, $4f_1$, $12k$, and $2b$ 의 5개의 Fe-site가 존재하는데, down-spin을 갖는 $4f_2$, $4f_1$ site에 Fe 이온 대신 다른 이온들이 치환되면 포화자화 값을 크게 할 수 있으며, up-spin을 갖는 $2a$, $12k$, $2b$ site로 치환되면 포화자화 값이 작아지는 경향을 나타낸다. 또한 결정자기 이방성에 영향을 미치는 $2b$ site로의 치환을 조절함으로써 결정자기 이방성 상수, 결정자기 이방성 에너지 및 보자력 값의 조절이 가능하다. 이러한 치환 효과는 Curie 온도와 결정구조에도 영향을 미친다.

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 나노 크기를 갖는 Ba-ferrite에 Fe^{3+} 이온대신 자성 이온인 Cr^{3+} 과 Mn^{3+} 를 치환하고, 비자성 이온인 Al^{3+} 를 치환하여 치환된 이온의 site 선호도를 조사하고 그로 인한 자기적 성질의 변화를 조사하고 그 경향성을 비교하는데 목적이 있다.

2. 실험방법

Cr, Mn, Al이 치환된 Ba-ferrite의 합성은 sol-gel법으로 이루어졌으며 출발원료로서는 순도 99.99 % 의 Barium Nitrate [$Ba(NO_3)_2$], 99.99 % 의 iron(III) nitrate nonahydrate [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], 99.99 % 의 chromium nitrate nonahydrate [$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], manganese acetate tetrahydrate [$Mn(CH_3COOH)_3 \cdot 9H_2O$], aluminum nitrate nonahydrate [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]를 사용하였으며, 용매로는 distilled water (H_2O), methanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$), glycerol ($CH_2OHCH_2CH_2OH$)를 각각 사용하였고, 첨가제로는 DEA와 ethylene glycol ($HOCH_2CH_2OH$)을 사용하여 액상 졸을 만들어 이를 건조시켜 분말 시료를 얻었다. 또한 공기 중에서 900 °C에서 6시간동안 열처리함으로써 단일상의 M-type hexagonal ferrite를 제조하였다.

제조된 Cr- $BaFe_{12}O_{19}$, Mn- $BaFe_{12}O_{19}$, Al- $BaFe_{12}O_{19}$ 시료의 결정구조 및 미세구조를 확인한 후 Mössbauer spectrum을 측정하고, VSM을 측정하여 그 자기적 성질을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 결과를 통하여 Cr, Mn, Al을 치환한 Ba-ferrite의 M-type Hexagonal 구조의 단일 상 형성을 확인하였다. 이온 반경이 Fe^{3+} (0.64 Å)에 비해 작은 Cr^{3+} (0.63 Å)와 Al^{3+} (0.50 Å)를 치환한 경우는 격자상수들이 작아지는 반면, Mn^{3+} (0.66 Å)의 경우는 커지는 결과를 얻었다. 15 kOe의 외부 자장을 인가하여 측정된 VSM 결과, $BaFe_{12}O_{19}$ 의 경우에는 $M_S=60.6$ emu/g, $H_C=5014$ Oe의 값을 보이고 있으나, $BaFe_9Cr_3O_{19}$ 의 경우에는 $M_S=23.7$ emu/g, $H_C=3947$ Oe, $BaFe_{10}Al_2O_{19}$ 의 경우에는 $M_S=30.2$ emu/g, $H_C=8626$ Oe의 값으로 나타났으며, 자성이온과 비자성이온에 관계없이 치환량의 증가에 따라 포화자화 값의 감소추세를 보이고 있다^{[1][2]}. 특히, Cr^{3+} 와 Al^{3+} 의 이온들은 octahedral site에 점유 선호도(site preference)를 갖는 성향이 있는데 Ba-ferrite의 up-spin을 갖는 octahedral site인 2a, 12k site로의 치환으로 인해 포화자화 값의 감소가 두드러지게 나타나게 된다. 또한, Mn^{3+} 의 미량 치환의 경우에도 같은 결과를 보이고 있다. 반면, 모든 치환된 시료의 보자력은 증가하는 추세를 보인다. Al^{3+} 의 치환은 보자력을 증가시키는 대표적 경우인데 이는 Al^{3+} 가 magnetic anisotropy field의 증가에 영향을 미치기 때문이다. 이러한 자기적 성질에 영향을 주는 치환된 이온들의 치환 점유도를 알아보기 위해 Mössbauer spectrum을 측정하여 Fe 이온의 공명흡수 상대면적비의 감소의 비교를 통한 치환되는 site를 조사하였다. 그 결과 Cr^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} 은 octahedra-site-preference를 갖고 있음을 확인하였다. 또한, $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ 의 Cuire 온도는 780 K(x=0.0)에서 370 K(x=7.0)으로 감소하였으며, Mn^{3+} 를 미량 치환한 $BaFe_{11.9}Mn_{0.1}O_{19}$ 의 Cuire 온도는 775 K로 같은 추세를 보였다.

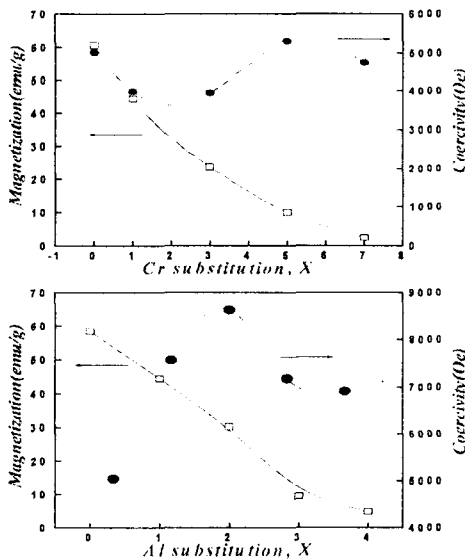


Fig. 1 M_S and H_C of (Cr, Al)substituted Ba-ferrite at room temperature.

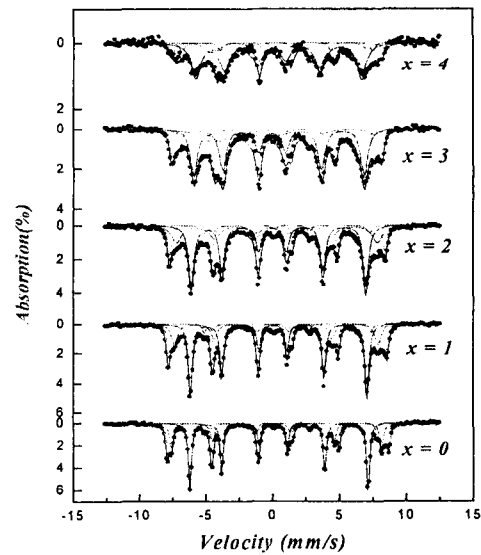


Fig. 2 Mössbauer spectrum of Al substituted Ba-ferrite at room temperature.

참고논문

- [1] C. S. Kim, S. W. Lee, and S. Y. An, J. Appl. Phys., **87** (9), 6244 - 6246(2000).
- [2] C. S. Kim, S. Y. An, J. H. Son, J. G. Lee, and H. N. Oak, IEEE Trans. on Mag. **35** (5), 3160(1999).