

Mn_xFe_{3-x}O₄ 페라이트계의 결정학적 및 자기적 특성

권우현*, 이재광, 이승화, 채광표

건국대학교 전자정보전공

1. 서론

Fe₃O₄는 스피넬 페라이트로 A-자리에 Fe³⁺ 이온 B-자리에 Fe³⁺, Fe²⁺ 이온이 존재한다. 특히 Verwey 온도 이상에서 B-site에 있는 Fe²⁺와 Fe³⁺ 이온 사이에 electron hopping 현상이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 Mn 이온은 전자가 다양하고 시료제조 방법에 따라 site 점유율이 달라지는 것으로 알려져 있다. 특히 Mn 페라이트는 그들의 자기적 투자율과 낮은 자기 손실 등으로 기술적으로 중요한 물질이다. 원소 치환에 따른 다결정 페라이트의 물리적 성질은 미세구조에 따라 다르며 이는 시료의 제조 과정과 밀접한 관련이 있다[1,2]. Sol-gel법은 기존의 세라믹 방법보다 낮은 온도에서 합성할 수 있어 입자 크기가 작은 분말과 박막을 만들 수 있음이 알려져 있다[3].

이에 본 연구에서는 sol-gel법을 이용하여 Fe₃O₄에서 Fe 이온을 Mn 이온으로 치환시킨 Mn_xFe_{3-x}O₄계의 페라이트 분말과 박막을 제조하여 결정학적 특성 및 자기적 특성을 XRD, Mössbauer 분광기와 VSM을 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

Sol-gel법으로 분말합성을 하기 위해 사용한 시약은 순도 98%의 Mn(NO₃)₂ · H₂O, 98%의 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 98%의 (C₂H₅O₂)₂Fe이다. 먼저 약 200 mL 2-Methoxyethanol 용매에 Mn(NO₃)₂ · H₂O를 넣고 30~40분 정도 초음파 세척기(ultra cleaner)로 희석시킨다. 다음에 Iron(III) nitrate nonahydrate를 첨가하여 약 90°C에서 6시간 동안 reflux시킨다. 이렇게 만든 용액을 90°C에서 24시간 동안 건조시켜 만든 시료를 모아 질소분위기 furnace에 넣어 500°C로 열처리한다. Cu-Target (λ=1.5418 Å)을 사용하는 x-선 회절 실험을 하여 입자의 결정 구조와 입자 크기를 확인하였고, JCPDS 카드와 대조하여 miller지수를 정하였다. 또 정확한 격자상수를 알아내기 위하여 Nelson-Riley 함수를 쓰고 컴퓨터를 이용하여 최소자승법으로 결정 구조를 분석하였다. 또 자기적 성질을 알아보기 위하여 VSM 장치인 Lake Shore 사의 model 7300을 이용하여 6 kOe의 외부 자기장에서의 자기이력곡선을 측정하였으며, Mössbauer 스펙트럼은 등가속도형 분광계로 측정하였고, 모든 스펙트럼은 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 컴퓨터 프로그램을 이용해 최소자승법으로 fitting 하였다.

3. 실험결과

Mn_xFe_{3-x}O₄ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) 시료의 x-선 회절실험 결과 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 범위에 서 실험 결과와 이론적으로 계산한 격자상수의 값이 거의 같게 나타났다. 격자상수 값은 x=0.0때는 8.346 Å 이고 x=1.0때는 8.452 Å으로 치환량이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 Mn²⁺의 이온반경이 0.91 Å로 Fe²⁺의 이온반경 0.80 Å 보다 약간 크기 때문이다.

상온에서 측정된 Mössbauer spectrum은 Zeeman 효과에 의한 2개의 육중선이 잘 나타남을 알 수 있으며, 이성질체 이동 값은 0.27 mm/s에서 0.58 mm/s의 범위로 A와 B-site에 철이 Fe³⁺ 상태로 존재함을 알 수 있다. 전기 사중극자 분열값은 Mn의 치환량에 따라 큰 영향을 받지 않으며, A-와 B-site 모두 0에 가까운 값으로 Mn의 치환이 구

대칭적 전자분포에 영향을 거의 주지 않음을 알 수 있다. 초미세 자기장 값 (H_{hf})은 Fe_3O_4 보다 약간 작게 나타났다. 이는 자성 이온인 Fe 이온이 Mn 이온으로 치환됨에 따라 A-, B-site 사이의 초교환 상호작용이 감소하여 값이 감소하는 것으로 볼 수 있다.

Mn의 치환량에 따른 포화자화 값은 $x=0.0$ 때 37.5 emu/g에서 $x=1.0$ 때 70 emu/g로 Mn의 치환량 증가에 따라 증가하고, 보자력은 $x=0.0$ 때 111.1 Oe에서 $x=1.0$ 때 119.7 Oe로 증가하였다.

4. 결론

Sol-gel 방법으로 Mn의 치환에 따른 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)계를 제조하였다. XRD 회절 실험을 통해 그 결정 구조가 spinel임을 알 수 있었으며, 격자 상수 값은 Mn의 치환량이 증가함에 따라 $x=0.0$ 때는 8.346 Å에서 $x=1.0$ 때는 8.452 Å으로 증가하였다. Mössbauer spectrum은 상온에서 A자리와 B자리에 의한 육중선이 중첩되어 나타났는데 Mn의 치환량이 증가에 따라 A자리와 B자리의 초미세 자기장 값이 약간씩 감소하였고, IS와 QS값은 거의 일정하였다. $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 시료에서 포화자화 값은 $x=0.0$ 때 37.5 emu/g에서 $x=1.0$ 때 70 emu/g로 Mn의 치환량 증가에 따라 서서히 증가하고, 보자력은 $x=0.0$ 때 111.1 Oe에서 $x=1.0$ 때 119.7 Oe로 약간 증가하였다.

5. 참고문헌

- [1] Q. Chen and Z. J. Zhang, Appl. Phys. Lett. **73**, 3156 (1998).
- [2] S.W.Lee, S.Y.An, S.J.Kim and C.S.Kim. J. Korean Phys. Soc. **48**, 75 (2006).
- [3] J.G.Lee, J.Y.Park, Y.J.Oh and C.S.Kim, J.Appl.Phys. **84**, 2801(1998).