

열처리에 따른 CoFe_2O_4 의 Mössbauer 분광학적 연구

이승화 · 김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

(1995년 12월 23일 받음, 1996년 3월 16일 최종수정본 받음)

열처리에 따른 CoFe_2O_4 의 결정학적 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법과 X선 회절법으로 연구하였다. 결정 구조는 입방 spinel 구조를 갖으며, 격자상수는 서냉과 급냉인 경우, 각각 $a_0 = 8.381 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $a_0 = 8.391 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 로 급냉의 경우보다 서냉인 경우의 격자상수가 작게 나타남을 알 수 있었다. Mössbauer spectrum은 13 K 부터 780 K까지 취하였으며, thermal scan 방법에 의해 Curie 온도를 서냉인 경우는 $870 \pm 3 \text{ K}$, 급냉인 조건하에서는 $853 \pm 3 \text{ K}$ 로 결정하였다. 결정내의 사면체 (A), 팔면체 (B) 자리의 Debye 온도 θ_A , θ_B 는 서냉인 경우 $\theta_A = 734 \pm 5 \text{ K}$, $\theta_B = 248 \pm 5 \text{ K}$, 급냉인 경우 $\theta_A = 531 \pm 5 \text{ K}$, $\theta_B = 197 \pm 5 \text{ K}$ 로 나타내었다. 또한 Fe이온의 A자리에 서 B자리로의 이동 비율은 700 K에서 서냉과 급냉의 경우 각각 69%와 91%로 나타났다.

I. 서 론

최근 급속한 산업 발달에 따른 자성재료개발기술은 비약적으로 발달하여 정보산업분야에서 중추적 역할을 담당하고 있다. 특히 ferrite는 자원이 풍부하고 가격이 저렴하며, 금속 자성재료에 비하여 전기적인 비저항이 10^5 배이상 높다. 또한 높은 주파수 영역에서 우수한 자기적 특성을 나타내고 있어 자기 헤드, 마이크로파 소자, 자석 재료, 자기테이프, 자기기록매체 등으로 널리 활용되어 지고 있다[1, 2]. 이러한 물리적 특성들은 ferrite를 구성하고 있는 양이온의 종류 뿐만 아니라 spinel 격자 사이의 양이온 분포에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 spinel ferrite 내의 양이온 분포에 대한 정확한 연구는 매우 중요하다. 특히 CoFe_2O_4 는 E. Prince[3]의 중성자 회절 실험에 의해 완전한 inverse spinel 구조로 발표되었으나 M. R. De Gurie[4] 등은 부분적인 inverse spinel 구조로 Co이온이 B자리에서 A자리로 이동한다는 것을 발표하였으며, 이때 Co 이온의 이동 정도는 시료의 급냉 열처리나 자기장 열처리에 의해서 현저하게 다른 결과가 나타남이 보고되었다.

본 연구에서는 서냉과 급냉의 열처리 방법에 의해 CoFe_2O_4 의 시료를 제조하여 X선 회절법에 의해 결정구조를 확인하고 Mössbauer 분광법을 이용하여 13 K에서 780 K 까지의 온도 범위에서 온도에 따른 자기적 성질 변화를 측정하였으며, 이를 이용하여 열처리 방법에 따른 Debye 온도와 A, B 자리의 양이온 분포를 알아 보고자 하였다.

II. 실험사항

CoFe_2O_4 시료제조는 산화물의 고온 합성법[5]을 사용

하였다. 우선 순도가 각각 99.995%, 99.999%인 Fe_2O_3 및 CoO 분말을 300 °C에서 습기를 제거한 후 적정당량비로 혼합한 후 6,000 Kg/cm²의 압력을 가하여 실린더 형의 알약 모양으로 만들어 석영 앰플내의 진공중에서 봉입하였다. 진공 봉입한 시료는 500 °C에서 8시간, 800 °C에서 12시간 가열하고 1,000 °C로 올려 24시간 가열한 후 -10 °C/h로 서냉하여 실온까지 식혀 1차 시료를 제조하였다. 이와 같은 시료는 균질성에 문제가 있을 수 있으므로 마노에서 곱게 갈고 실린더 형의 알약 모양으로 만든 다음 위와 같은 열처리를 반복하여 서냉시료를 제작하였으며, 서냉법으로 만든 시료의 일부를 다시 1,000 °C에서 24시간 가열한 후 석영앰플의 시료를 액체질소에 넣음으로서 급냉 시료를 얻었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 SCINTAG 회사 X-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer분광기로 취하였으며 γ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 10 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였다[6]. 시료의 양은 40 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005인치 직경 1인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지 하도록 하였다. 저온 온도측정은 온도조절기(LakeShore사 DRC-91C형)를 이용하여 $\pm 0.05 \text{ K}$ 의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온 실험은 고온 dewar furnace(Austin Science Associate사 VF-1000)를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 0.1 K 온도오차 내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 10^{-6} torr이상을 유지하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 열처리를 달리하여 CoFe_2O_4 를 제조하여 상온에서 취한 X선 회절도를 나타낸다.

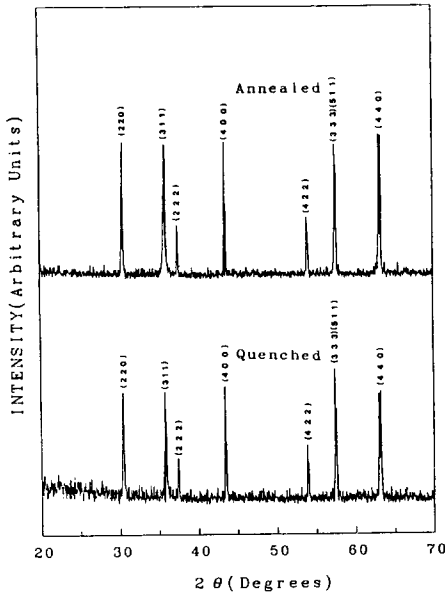


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CoFe_2O_4 at room temperature.

이 X선회절도를 세밀히 분석해 본 결과 열처리에 관계 없이 입방 spinel 구조를 갖고 있음을 알아내었고 각 회절선으로 부터 얻은 결정상수 $a_0(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그릴 때 나타나는 직선의 절편값인 즉 Nelson-Riley 함수값[7]이 0이 되는 a_0 값을 computer에 의해 최소자승법으로 맞추어 서냉, 급냉인 경우 각각 격자상수 $a_0 = 8.381 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $a_0 = 8.391 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 로 결정하였으며 급냉의 경우보다 서냉인 경우의 격자상수가 작게 나타남을 알 수 있었다. CoFe_2O_4 의 Mössbauer spectrum은 13 K로 부터 780 K까지 여러 온도에서 취하였으며 그중 대표적인 것들이 Fig. 2, 3에서 보여주고 있다.

두 set의 A, B자리 공명흡수선으로 구성되어 있는 Mössbauer spectrum을 분석하기 위해 두 set의 6선을 Lorentzian 선형으로 최소자승법 프로그램으로 맞추었으며 전기사중극자 상호작용이 초미세자기장에 비해 상당히 약할 때 적용되는 아래 구속조건[8]을 사용하였다.

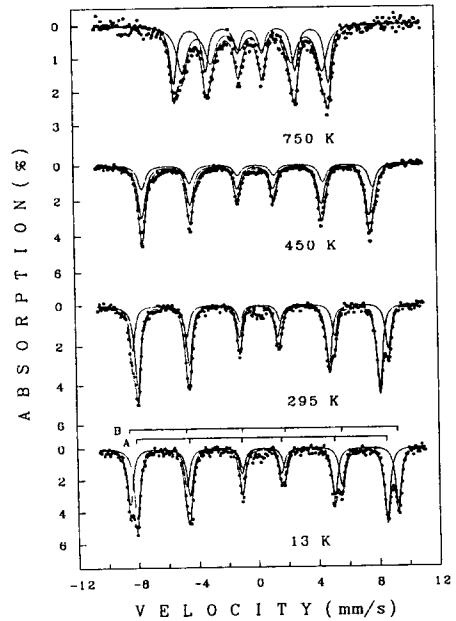


Fig. 2. Mössbauer spectra for slow-cooled CoFe_2O_4 various temperatures.

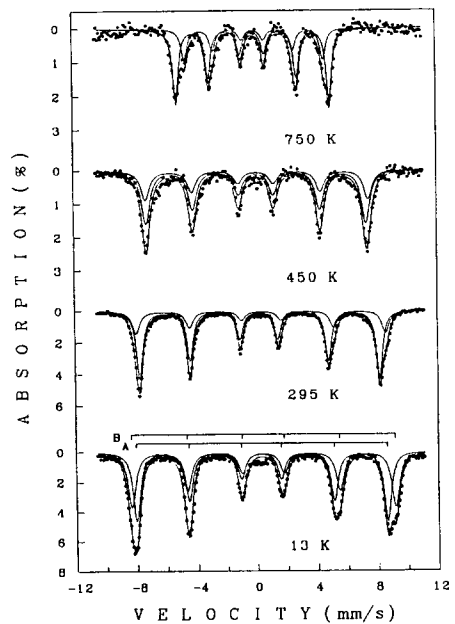


Fig. 3. Mössbauer spectra for quenched CoFe_2O_4 various temperatures.

Table I. Magnetic hyperfine field H_{hf} and isomer shift δ at various temperature T for CoFe₂O₄. δ is relative to the iron metal.

Slow-cooled					Quenched				
T(K)	H_{hf} (kOe)		δ (mm/s)		T(K)	H_{hf} (kOe)		δ (mm/s)	
	B	A	B	A		B	A	B	A
13	553	516	0.38	0.25	13	555	518	0.39	0.27
130	549	514	0.35	0.24	130	541	513	0.36	0.25
295	527	498	0.27	0.16	295	513	493	0.29	0.15
550	437	422	0.02	-0.02	550	419	402	0.02	-0.01
780	303	276	-0.13	-0.11	780	269	262	0.23	-0.11
	(±1)	(±1)	(±0.01)	(±0.01)		(±1)	(±1)	(±0.01)	(±0.01)

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \delta + \Delta E_Q + \frac{1}{2} (3g_1 + g_0) \mu_N H \\
 E_2 &= \delta - \Delta E_Q + \frac{1}{2} (g_1 + g_0) \mu_N H \\
 E_3 &= \delta - \Delta E_Q + \frac{1}{2} (g_0 + g_1) \mu_N H \\
 E_4 &= \delta - \Delta E_Q - \frac{1}{2} (g_0 + g_1) \mu_N H \\
 E_5 &= \delta - \Delta E_Q - \frac{1}{2} (g_1 + g_0) \mu_N H \\
 E_6 &= \delta + \Delta E_Q - \frac{1}{2} (3g_1 + g_0) \mu_N H \quad (1)
 \end{aligned}$$

여기서 E_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)는 6선 스펙트럼의 i 번째 공명흡수선의 위치를 나타내며 δ 는 이성질체 이동치, ΔE_Q 는 전기 사중극자 이동치를 각각 나타낸다. g_0 와 g_1 은 ⁵⁷Fe의 바닥준위의 첫번째 들뜬 준위의 g 인자의 크기를 나타내고 μ_N 은 nuclear magneton, H 는 초미세 자기장을 나타낸다.

이와같이 분석한 결과를 Table I에 보여주고 있다.

실내 온도에서 이성질체 이동치는 급속냉에 대한 상대 값으로 서냉인 경우, $\delta(A) = 0.16$ mm/s, $\delta(B) = 0.27$ mm/s이고 급냉인 경우는 $\delta(A) = 0.15$ mm/s, $\delta(B) = 0.29$ mm/s이었으며 이 값은 모두 Fe³⁺에 해당된다. Fe의 이온상태가 +3가라는 사실은 Table I에서 처럼 초미세 자기장이 저온에서 500 kOe 이상이 된다는 점과 잘 일치하고 있다.

CoFe₂O₄의 Curie 온도는 시료의 열처리방법에 따라 다른 값을 가지나 Sawatzky 등[9]은 798 K, G. A. Petitt등[10]은 860 K로 발표한 바 있다. 그러나 본 연

구에서는 thermal scan 방법에 의해 zero velocity의 상대적 γ 선 counts를 매 10초당 온도의 함수로 측정하여 [11] Curie 온도를 정했는데, 서냉인 경우는 870 ± 3 K, 급냉인 조건하에서는 853 ± 3 K로 측정되어 서냉인 경우가 급냉인 경우보다 Curie 온도가 더 높게 나타났다. 이는 서냉인 시료가 급냉한 시료보다 격자상수가 작고 초교환 상호작용이 더 강하기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 CoFe₂O₄ 내에서, 각각 A, B 자리의 환산 온도에 대한 환산 초미세 자기장을 보여주고 있다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험값이며 실선으로 표시된 값은 spin 값이 $S = 5/2$ 인 Brillouin 이론 곡선값인데 서냉 및 급냉 모두가 오차범위 내에서 명확하게 잘 일치하고 있다. 이것은 열처리에 관계없이 CoFe₂O₄내의 Fe³⁺이온들은 $S = 5/2$ 로 high spin 상태임을 설명할 수 있겠다.

Fig. 5은 A, B 자리의 공명흡수면적의 비가 온도에 따라서 변하는 모양을 나타내는데 특이한 점은 면적비가 저온에서는 온도상승과 더불어 증가하다가 고온에서는 감소한다는 것이다.

이에 대한 적절한 설명은 원자의 이동에서 찾아 볼 수 있다. 코발트 페라이트 (CoFe₂O₄)의 이온분포상태는[4]

$$(Co_y Fe_{1-y})^A [Co_{1-y} Fe_{1+y}]^B C_4 \quad (2)$$

로 나타낼 수 있으며, 이때 B 자리에 있던 Co 이온 중 y 개가 A 자리로 이동하고 A 자리에 있던 Fe 이온 중 y 개가 B자리로 옮겨왔다고 보았다. 이렇게 가정하면 A, B 자리의 면적비는 다음과 같이 쓸 수 있다.

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

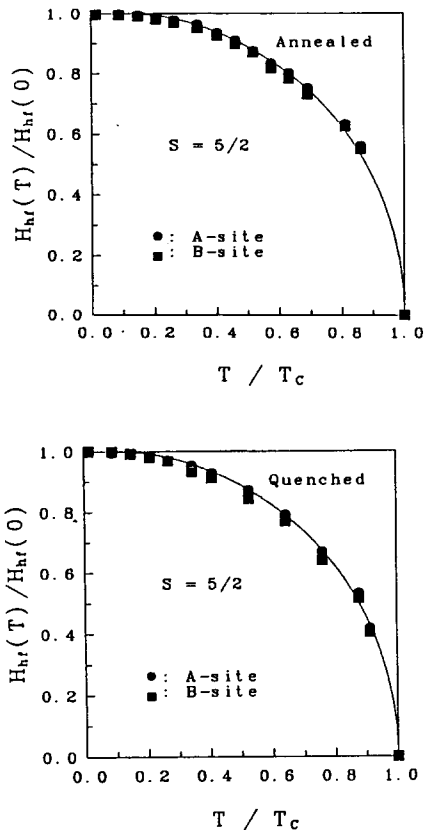


Fig. 4. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_N for the A and B sites of $CoFe_2O_4$. Points marked are the experimental values. The full curve is the Brillouin curve for $S = 5/2$.

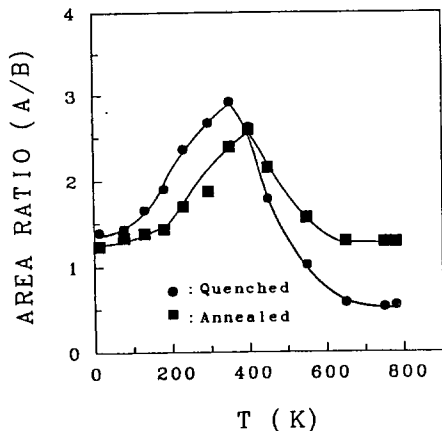


Fig. 5. Temperature dependence of the area ratio of A to B sites for $CoFe_2O_4$.

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.

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

여기서 E_R 은 14.4 keV에 대한 ^{57}Fe 의 되튐에너지이고 θ 는 Debye 온도이며, k_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. $0 \leq T \leq 0.59 \theta$ 의 온도 범위에서는 0.1% 이내의 오차에서

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6} + \frac{\theta}{T} \ln[1 - \exp(-\theta/T)] - \exp(-\theta/T) - \left[\frac{\exp(-\theta/T)}{2} \right]^2 \quad (5)$$

인 관계가 성립된다[12]. (4)식에 (5)식을 대입하여 자연 로그를 취하면,

$$\ln f = \frac{-3E_R}{2k_B\theta} - \frac{6E_RT^2}{k_B\theta^3} \left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{\theta}{T} \ln[1 - \exp(-\theta/T)] - \exp(-\theta/T) - \left[\frac{\exp(-\theta/T)}{2} \right]^2 \right] \quad (6)$$

과 같은 결과를 얻는다. Mössbauer 스펙트럼의 전체 공명흡수 면적 F는 f와 비례하므로 $\ln f = \ln F \text{ const}$ 의 형태로 쓸 수 있다. 각 온도에서 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적을 대입하고 적절한 상수를 더하여 최소 자승법으로 fitting하면 Debye 온도를 구할 수 있으며 측정된 스펙트럼의 각 자리별 공명 흡수면적의 $\ln F$ 와 온도 T^2 과의 함수 관계를 Fig. 6에 나타냈으며 이로 부터 얻은 A, B 자리의 Debye 온도 θ_A, θ_B 는 서냉인 경우 $\theta_A = 734 \pm 5 \text{ K}$, $\theta_B = 248 \pm 5 \text{ K}$, 급냉인 경우 $\theta_A = 531 \pm 5 \text{ K}$, $\theta_B = 197 \pm 5 \text{ K}$ 로 나타내었다.

원자의 질량 m , 원자간 거리를 R_0 라고 할 때 고체의 녹는 온도 T_s 는 $m \cdot \theta^2 \cdot R_0^3$ 에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 굳기를 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 급냉함에 따라서 A 자리, B 자리의 결합에너지는 모두 감소함을 알 수 있으며, 따라서 급냉하게 되면 원자간의 결합력이 서냉인 조건에서 보다 더 약해짐을 알 수 있다. 또한 θ_B 는

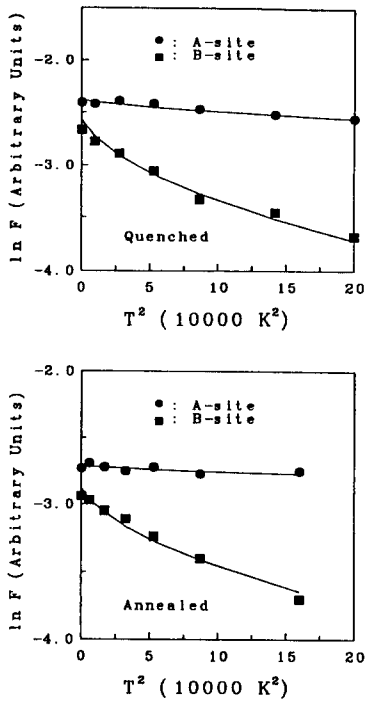


Fig. 6. Natural logarithm of the absorption area, F vs T^2 for the A and B subspectra of CoFe_2O_4 .

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. 5에서 저온에서의 면적비의 증가로 나타났다.

그러나 고온에서의 면적비의 감소현상은 (3)식에 의하여 y 값의 증가 즉 Fe원자의 A자리로부터 B자리로의 이동에 의하여 설명할 수 있다. Fig. 5의 면적비의 실험치와 (4)식의 f 값을 (3)식에 대입하면 y 값을 계산할 수 있으며 그 계산치를 온도의 함수로 그린 것이 Fig. 7이다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 것처럼 atomic migration이 시작되는 온도는 서냉인 경우 400 K, 급냉인 조건에서는 350 K로 나타났으며 따라서 급냉인 경우가 atomic migration이 더 일찍 일어남을 알 수 있다. 또한 700 K에서 Fe 이온이 A 자리에서 B 자리로 이동한 비율이 서냉일때 69%이고 급냉인 경우 91%로 나타났다. 이러한 점으로부터 보아 서냉인 경우가 급냉인 조건에서 보다 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과들은 서냉인 시료가 급냉인 경우보다 격자상수가 작고, Curie 온도가 높아 초교환 상호작용이 강한 결과와 잘 일치한다.

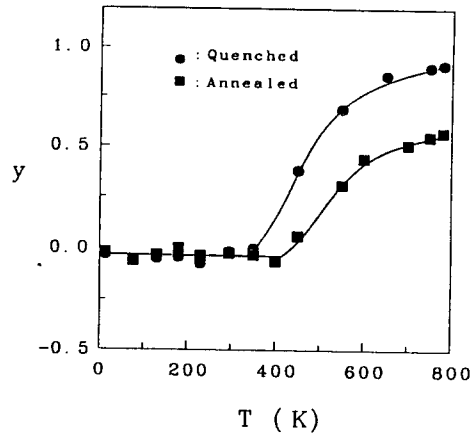


Fig. 7. Temperature dependence of the fraction y of the tetrahedral-site Fe^{3+} ions that migrate to B sites.

감사의 글

본 연구는 교육부 기초과학 육성 연구비(BSRI-95-2424) 지원에 의한 것이며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- [1] G. K. Thompson and B. J. Evans, *J. Appl. Phys.* **73**, 6295 (1993).
- [2] G. F. Doinme and J. F. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* **70**, 6140 (1991).
- [3] E. Prince, *Phys. Rev.* **102**, 674 (1956).
- [4] M. R. De Gurie, R. C. O'Handley, and G. Kalonji, *J. Appl. Phys.* **65**, 3167 (1989).
- [5] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee, and C. S. Lee, *J. Appl. Phys.* **73**, 6298 (1993).
- [6] H. N. Ok, K. S. Baek, H. S. Lee, and C. S. Kim, *Phys. Rev.* **B41**, 62 (1990).
- [7] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).
- [8] H. N. Ok and J. G. Mullen, *Phys. Rev.* **168**, 563 (1968).
- [9] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968); *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
- [10] G. A. Petitt and D. W. Forester, *Phys. Rev.* **B4**, 3912 (1971).

[11] C. S. Kim, S. I. Park and S. W. Lee, S. R. Hong, J. Korean Phys. Soc. 27(3), 323 (1994).

[12] J. Heberle, *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 7, edited by I. J. Gruverman (Plenum Press, New York-London, 1971), p. 299.

Mössbauer Studies by a Heat Treatment in CoFe_2O_4

Seung Wha Lee and Chul Sung Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received 23 December 1995, in final form 16 March 1996)

The crystallographic and magnetic properties of the ferrimagnetic CoFe_2O_4 have been studied by X-ray and Mössbauer measurements. The crystal structure is found to be cubic spinel structure with the lattice constant $a_0 = 8.381 \pm 0.005 \text{ \AA}$ and $a_0 = 8.391 \pm 0.005 \text{ \AA}$ for slow-cooled and quenched CoFe_2O_4 , respectively. Mössbauer spectra of CoFe_2O_4 have been taken at various temperatures ranging from 13 to 780 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 $\theta_A = 734 \pm 5 \text{ K}$ and $\theta_B = 248 \pm 5 \text{ K}$ for slow-cooled and $\theta_A = 531 \pm 5 \text{ K}$ and $\theta_B = 197 \pm 5 \text{ K}$ for quenched, respectively. Atomic migration from the A to the B sites starts near 400 K and 350 K for slow-cooled and quenched CoFe_2O_4 , respectively, and increases rapidly with increasing temperature to such a degree that about 69 % for slow-cooled and 91 % for quenched of the ferric ions on the A sites have moved over to the B sites at 700 K.