

(CoFe₂O₄)_{1-x}(Y₃Fe₅O₁₂)_x 분말의 구조적 특성과 자기적 특성

이재광* · 채광표

건국대학교, 응용물리학과, 충주시 380-701

장준식 · 이성호

건국대학교 물리학과, 서울 143-701

이영배

동해대학교 물리학과, 동해 240-150

(2003년 1월 13일 받음, 2003년 2월 10일 최종수정본 받음)

조성비에 따른 (CoFe₂O₄)_{1-x}(Y₃Fe₅O₁₂)_x 계의 분말을 산화물 합성법에 의하여 제작하였다. 1200 °C의 열처리로 합성된 분말을 X-선 회절기(XRD)로 측정된 결과에 의하면, 시료의 XRD 모형이 garnet과 Co 페라이트로 발생하는 peak으로 이루어짐을 확인할 수 있었다. 또한 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관측한 결과로 구조가 다른 두 개의 철산화물이 하나의 큰 입자로 결합되어 있음을 알 수 있었다. 두 개의 페라이트를 정확히 구분할 수는 없었으나, 구조가 다른 두 개의 페라이트가 하나의 입자로 잘 결합한 것을 확인할 수 있었다. Mössbauer 분광기를 이용하여 측정된 결과는 garnet과 Co 페라이트에 의한 spectrum의 면적비가 대부분의 흡수 spectrum을 이루고 있으나, 혼합물에 garnet과 Co 페라이트의 양이 충분한 경우에는 garnet에 있는 Fe 이온이 Co 페라이트의 다른 이온들과의 상호작용으로 d-site에 위치하는 흡수 spectrum이 두 개의 sub-spectrum으로 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 XRD나 SEM의 관측결과와 같이 두 개의 시료가 하나의 입자로 잘 결합하였음을 의미하여, garnet의 철 이온이 Co 페라이트의 이온과 상호작용으로 발생한 것이다. 섭동시료자화기(VSM)를 이용하여 측정된 조성비에 따른 시료의 포화자화 측정결과와 이론적으로 계산한 결과가 일치함을 알 수 있었다.

주제어 : 페라이트, garnet, Mössbauer 분광, 연자성체, 강자성체

I. 서 론

최근 들어 다양한 전자기적 특성의 개발을 위하여 구조와 전자기적 특성이 다른 물질들의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 이러한 연구는 두 개의 다른 특성을 가진 물질을 합성하여 이들 각각의 전자기적 특성을 활용하기 위함이다. 그러나 다른 구조를 가지는 물질을 동시에 합성하는 경우, 새로운 다른 구조를 가지는 물질이 합성되거나 구조가 다른 물질간의 이온들이 혼합되어 전혀 다른 전자기적 특성을 가지거나, 혹은 원하는 전자기적 특성의 재현에 어려움을 가진다. 한편으로는 Ba 페라이트 박막의 일부를 수소 gas로 환원하므로 보자력과 포화자화의 변화에 관한 연구가 발표되었다[4, 5]. 자기적 특성의 변화는 페라이트를 구성하는 산화철이 강자성체인 Fe로 환원됨으로 포화자화는 증가하지만 Fe의 연자성체 특성에 의하여 보자력이 급속한 감소를 보인다. 이러한 수소 환원을 이용하는 실험에서는 연자성체와 강자성체의 양이 정확하게 알 수 없어 각 자성체의 역할에 관한 자세한 연구가 진행되지 않고 있다.

본 연구에서는 기존의 산화물 합성법을 이용하여 garnet 구조를 가지는 Y₃Fe₅O₁₂와 spinel 구조를 가지는 CoFe₂O₄의 혼합물인 (CoFe₂O₄)_{1-x}(Y₃Fe₅O₁₂)_x 계의 분말을 합성하려 한다. 상기의 혼합물을 이용하여 다른 결정구조를 가지는 물질을 동시에 열처리함으로써 발생하는 이온간의 상호작용 및 연자성과 강자성체의 연관관계를 연구하고자 한다. 본 연구를 위하여 성분비 변화에 따른 분말의 결정구조를 X-선 회절기와 주사전자현미경, 이온간의 상호작용을 위하여 Mössbauer 분광기 및 섭동시료자화기(VSM)를 이용하여 시료의 자기적 특성을 측정하려 한다.

II. 실험방법

(CoFe₂O₄)_{1-x}(Y₃Fe₅O₁₂)_x (x = 0.0~1.0)을 99.99 % 이상의 고순도 CoO, Fe₂O₃, Y₂O₃ 시료를 사용하여 전통적인 세라믹 합성법으로 제조하였다[6]. 모든 시약은 100 °C에서 5시간의 건조 과정을 거쳐 조성비 (x=0.0~1.0)에 맞추어서 혼합한 시료를 1200 °C에서 12시간 열처리하였다. (CoFe₂O₄)₅(Y₃Fe₅O₁₂)₅ 시료의 경우는 상기의 제조법 외에도 CoFe₂O₄와 Y₃Fe₅O₁₂를 1200 °C에서 (CoFe₂O₄)_{1-x}(Y₃Fe₅O₁₂)_x 계의 성장 조건과 같은

*Tel: (043)840-3624, E-mail: jglee01@kku.ac.kr

조건으로 따로 열처리 후 조성비에 맞추어 혼합 제작하였다. 또한, $x=0.5$ 의 조성비로 모든 시료를 혼합하여 1400 °C에서 12시간 열처리함으로써 garnet 입자와 Co 페라이트 입자간의 상호작용에 관한 연구를 하였다. 제조한 분말의 구조, 분말의 모양, 자기적 특성과 입자간의 상호작용을 측정하기 위하여 X선 회절기(XRD), 주사전자현미경(SEM), Mössbauer 분광기 및 섭동시료자화기(VSM)을 사용하여 물리적 및 자기적 특성에 관하여 측정하였다.

III. 실험결과

그림 1은 $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$ 계의 조성비 변화에 따라 합성 후 분말의 XRD 실험 결과이다. $x=0$ 와 1인 시료의 경우 각각의 순수한 Co 페라이트와 garnet의 구조를 보이며, 혼합된 분말의 XRD data는 혼합물의 성분비와 상관없이 garnet과 Co 페라이트에 의하여 발생하는 peak만으로 구성되어 있음을 보인다. 이러한 결과는 혼합물을 1200 °C에서 12시간 열처리하여도 garnet과 Co 페라이트 이외에 다른 구조를 가지는 산화물이 형성되지 않음을 나타낸다. $x=0.3$ 인 혼합된 페라이트의 질량비는 43%의 Co 페라이트와 57%의 garnet으로 구성되어 있다. XRD의 측정결과 또한 garnet과 Co 페라

이트에 의한 peak이 서로 비슷한 크기를 보이므로, 이러한 조성비를 가짐을 간접적으로 시사하고 있다. XRD 결과에 의하면 x 의 양이 증가함에 따라 Co 페라이트에 의한 peak의 세기가 급속히 감소하는 경향을 보이나, 모든 경우에도 XRD 측정결과는 시료가 garnet과 Co 페라이트로만 이루어 졌음을 나타내고 있다.

성분변화에 따른 SEM의 사진으로 그림 2(a)는 순수한 Co 페라이트, (b) $x=0.5$ 및 (c) 순수한 garnet 분말을 5,000배로 확대한 것이다. $x=0.5$ 인 경우 Co 페라이트와 산호모양의 garnet을 정확히 구분할 수는 없다. 그러나 Co 페라이트와 garnet 분말(그림 2(a)와 (c))을 비교하므로 $x=0.5$ 인 경우에는

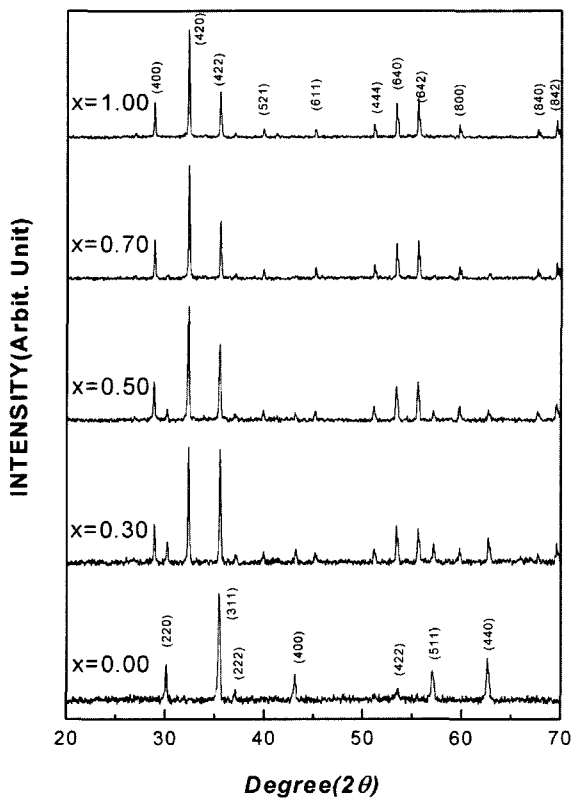


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$ powders as a function of composite ratio.

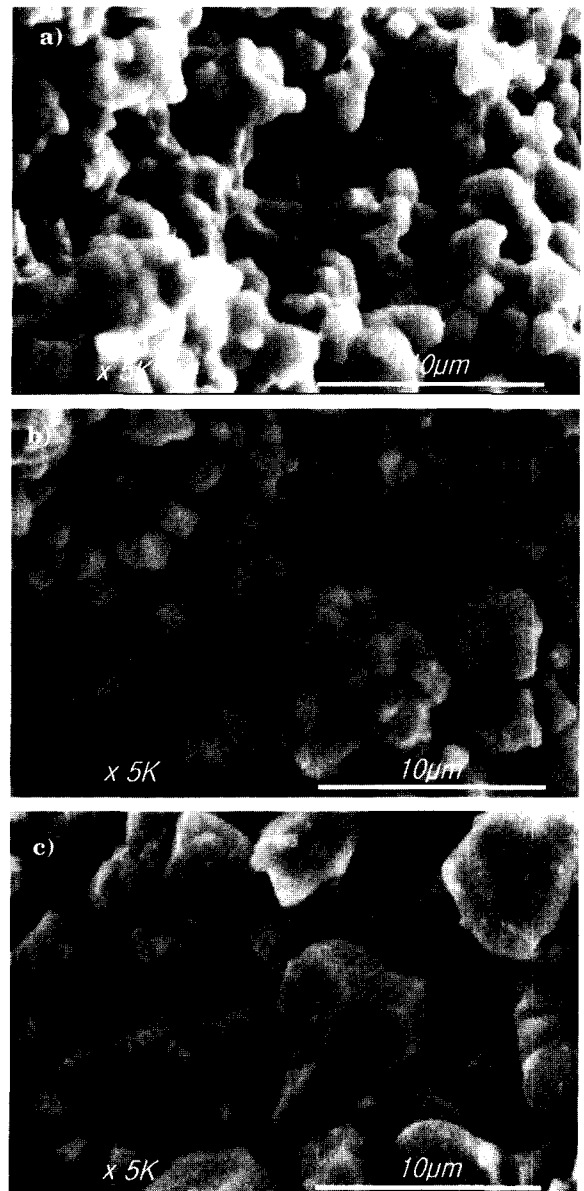


Fig. 2. Scanning electron micrographs of a) CoFe_2O_4 , b) $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_0.5(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_0.5$ and c) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ powders annealed at 1200 °C.

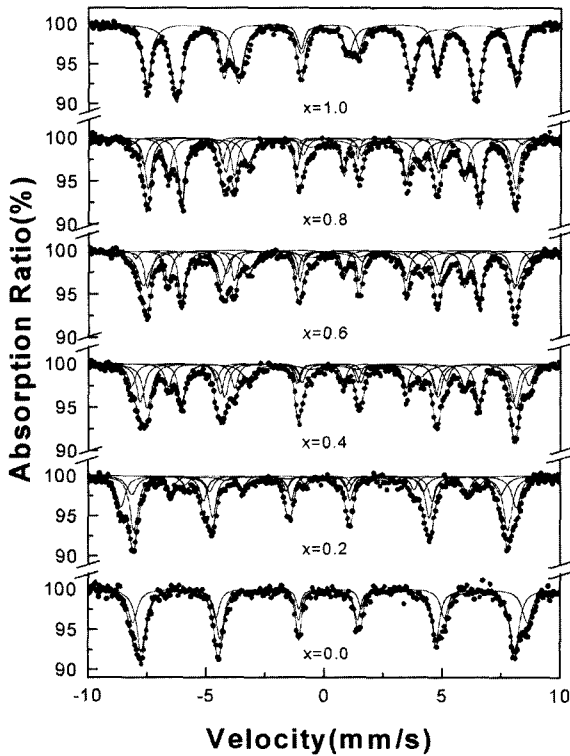


Fig. 3. Mössbauer spectra for $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$ powders as a function of composite ratio.

Co 페라이트와 garnet의 분말이 하나의 큰 입자로 물리적으로 잘 결합되어 있음을 알 수 있다. 또한, $x=0.5$ 분말이 약 3~5 μm 의 큰 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다.

그림 3은 1200 °C에서 성장한 분말의 성분비에 따른 Mössbauer 분광 실험결과이다. Lorentzian 선형 최소자승법을 이용하여 계산한 결과에 의하면, 순수한 garnet과 Co 페라이트 분말의 경우에는 전형적인 Mössbauer 흡수 spectrum의 모형을 보이고 있다. 이러한 실험 결과는 참고문헌 [7]과 일치함을 알 수 있다. 그러나 garnet 양의 비가 증가함에 따라 Co 페라이트에 의한 Mössbauer 흡수 spectrum의 면적비는 감소하며, 동시에 garnet에 의한 흡수 spectrum의 면적비는 증가하는 경향을 보인다. 한편으로는 garnet의 한 흡수 spectrum이 두 개의 sub-spectrum으로 분리되는 경향을 보이고 있다. 새로운 spectrum의 peak는 그림 3의 혼합물에 의한 흡수 spectrum 왼쪽 두 번째 peak의 위치에 해당한다. 이 peak에 해당하는 spectrum을 분석한 결과 garnet의 d-site에 해당하는 spectrum의 일부가 새로운 peak를 전이함으로 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 전이의 원인은 SEM 사진에서 나타난 것과 같이 Co 페라이트와 garnet가 매우 근접하여 위치함으로 garnet를 구성하는 Fe ion이 다른 원소와의 상호작용으로 발생한다고 사료된다.

상호작용에 관하여 상세히 연구하기 위하여 Co 페라이트

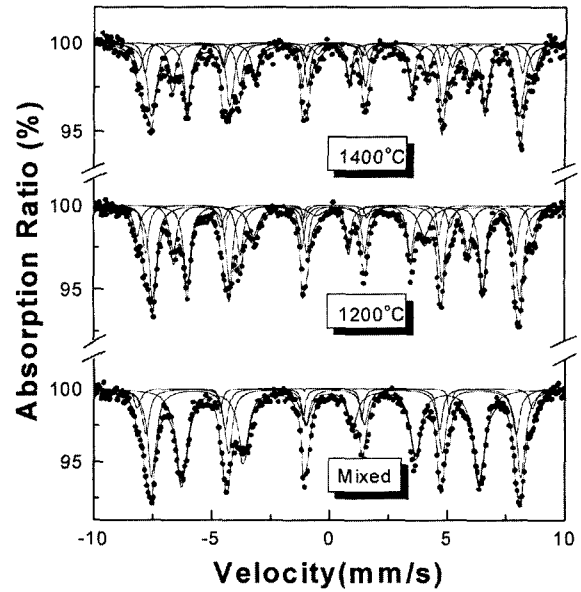


Fig. 4. Mössbauer spectra for the mixed powder and ferrite powders annealed at 1200 °C, and 1400 °C.

와 garnet 분말을 각각 열처리한 후, 두 개의 산화물을 물리적으로 혼합하였다. 혼합한 산화물의 XRD는 그림 1의 $x=0.4$ 와 peak의 세기를 제외하고는 일치하는 모양을 보인다. 물리적으로 혼합한 분말의 흡수 spectrum은 그림 4(a)에 나타나 있다. 이 물질의 Mössbauer 흡수 spectrum은 그림 3에서의 $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$ 계의 흡수 spectrum과 다른 형태의 모양을 보이고 있다. 이것은 두 산화물을 물리적으로 혼합하였으나, garnet의 철 이온과 Co 페라이트 입자와의 간격이 상호작용을 일으키기에는 너무 떨어져 있기 때문이다. 그림 4(b)와 (c)는 모든 시료를 $x=0.5$ 와 같은 비로 혼합한 후, 1200 °C와 1400 °C에서 각각 12시간 열처리한 시료의 Mössbauer 흡수 spectrum 측정결과이다. 1400 °C에서 제작한 시료의 측정 결과와 1200 °C에서 제작한 시료는 매우 유사한 XRD 측정결과와 Mössbauer 흡수 spectrum을 보인다. 이것은 1400 °C에서 열처리하는 경우에도 1200 °C에서 열처리한 시료가 같은 구조적 특성을 가짐을 의미한다. 다시 말해, 1400 °C에서 열처리한 시료의 경우에는 garnet과 Co 페라이트

Table I. Variation of the absorption area ratio for the $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_{0.5}$ powders annealed at 1200 °C and 1400 °C and the mixed powder

Annealing temperature (°C)	Cobalt-ferrite		YIG		
	a-site	b-site	a-site	d-site	d'-site
	area ratio (%)				
1400	11.05	9.47	37.09	21.44	20.95
1200	10.47	9.46	35.12	24.39	20.56
Mixed	15.27	5.39	33.08	46.26	

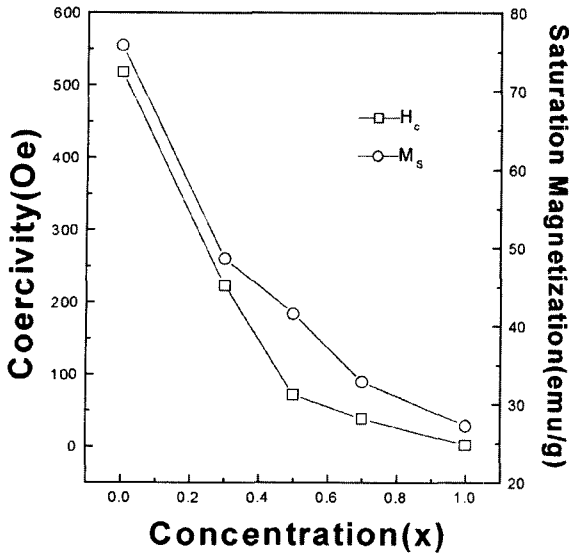


Fig. 5. Saturation magnetization and coercivities for the powders as a function of composite ratio and for mixed powder.

트가 하나의 입자로 합성되었으나, 이 입자들은 garnet과 Co 페라이트의 결정구조를 동시에 가지고 있음을 의미한다. 입자들 간의 상호작용을 알기 위하여 각 시료에 대한 Co 페라이트와 garnet 분말의 각 site에 대한 면적비를 표 1에 서술하였다. 표 1의 d'-site는 garnet의 d-site와 유사한 hyper fine field 값을 가지며 d와 d'-site의 면적비 합이 순수한 garnet의 d-site의 면적비와 유사한 값을 가짐을 알 수 있다.

그림 5는 성분변화에 따른 포화자화 및 보자력의 변화를 측정된 결과이다. 본 연구실에서 제작한 순수한 Co 페라이트의 포화자화와 보자력은 75.8 emu/g과 518 Oe 값을 나타내고 있다. Garnet 분말의 경우는 27.3 emu/g과 2.19 Oe의 연자성 특성을 보이고 있다. Garnet 양의 증가에 따른 포화자화 값의 크기변화는 $(75.8\sigma_{Co}(\text{Co 페라이트의 몰당량})(1-x) + 27.3\sigma_{YIG}(\text{garnet의 몰당량})x) / (\sigma_{Co}(1-x) + \sigma_{YIG} x)$ 의 방법으로 계산한 결과와 매우 유사한 값을 가짐을 알 수 있었다. 그림 5의 포화자화와 보자력은 계산에 의하여 추정된 포화자화 값 및 보자력과 유사한 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 혼합하여 제작한 분말의 거시적 자기적 특성이 Mössbauer 분광기로 측정된 미시적 garnet 입자와 Co 페라이트 입자와의 상호작용에 무관하거나, 혹은 영향이 미미하여 거시적 자기적 특성에 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 추정된다.

IV. 결 론

구조와 자기적 특성이 다른 두개의 철산화물을 동시에 성장하여도 산화물들은 각각의 구조를 유지하며 하나의 큰 입자로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 XRD, SEM 및 Mössbauer 분광기를 이용하여 측정할 수 있었다. 또한 Mössbauer 흡수 spectrum을 분석함으로써 두 산화물을 동시에 성장하면 Co 페라이트 입자와 garnet 입자가 매우 근접하는 곳에 위치하여 상호작용을 일으키는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 상호작용이 분말의 거시적 자기 특성을 바꾸기에는 매우 작아서 VSM으로 측정된 포화자화 값에 아무런 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 본 실험을 통하여 Co 페라이트를 구성하는 Co 이온이 garnet의 Fe 이온 site 혹은 Y 이온의 site에 위치하거나, 혹은 Y 이온이 Co 페라이트의 Co 이온 site 혹은 Fe 이온 site에 위치하는 것과 같은 것에 대한 아무런 증거를 확인할 수 없었다. 이러한 경우가 발생한 경우라도 그 양이 너무 미미해서 물리적으로 측정이 불가능하리라 예상된다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음(KRF-2001-015-DP0136).

참 고 문 헌

- [1] C.-H. Yan, Z.-G. Xu, T. Zhu, Z.-M. Wang, F.-X. Cheng, Y.-H. Huang, and C.-S. Liao, *J. Appl. Phys.* **87**, 5588(2000).
- [2] A. Furuya, H. Yoshikawa, T. Tanabe, M. Yamamoto, P. Tailhades, L. Bouet, C. Despax, L. Presmanes, and A. Rousset, *J. Appl. Phys.* **85**, 5106(1999).
- [3] H. S. W. Chang, C.-C. Chiou, Y.-W. Chen and S. R. Sheen, *J. Sol. State Chem.* **128**, 87(1997).
- [4] 이재광, 채광표, 이우천, 이성호, 김근식, 박재유, 이영배, *새물리* **41**, 187(2000).
- [5] 박재유, 권명희, 이재광, *한국자기학회지* **9**, 35(1999).
- [6] R. Vanenzuela, *Magnetic ceramics* (Cambridge Univ., New York, 1994).
- [7] C. S. Kim, Y. R. Uhm, S. B. Kim and J.-G. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216**, 551(2000).

Crystallographic and magnetic properties of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$

Jae-Gwang Lee* and Kwang Pyo Chae

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

Joon Sik Jang and Sung Ho Lee

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

Yong Bae Lee

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

(Received 13 January 2002, in final form 10 February 2002)

Magnetic and structural properties of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})_x$ powders ($0 \leq x \leq 1$) grown by a conventional ceramic method were investigated using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometer (VSM). The XRD results for the powders annealed at 1200 °C indicated that no other peak was observed except for the ones from cobalt ferrite and the garnet powder. SEM micrographs indicated that cobalt ferrite and garnet powders were aggregated and completely formed together. It was hard to identify which part of the powders was the garnet or the cobalt ferrite. Mössbauer spectra for powders grown separately and mixed mechanically consisted of sub-spectra of cobalt ferrite and garnet, however, powders annealed together had an extra sub-spectrum, which was related with the interaction between iron ions at the grain surfaces of cobalt ferrite and the garnet: cobalt ferrite and garnet particles were located very closely. The value of the saturation magnetization measured by a VSM as a function of composition ratio agreed very well with the ones based on the theoretical calculation.

Key words : ferrite, garnet, Mössbauer spectrum, soft magnetic material