

BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 분말의 제조 및 자기특성 연구

안성용 · 심인보 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861-1, 136-702

이승화

충주대학교 전자공학과, 충주시 이류면 검단리 123, 380-702

(2002년 12월 12일 받음, 2003년 1월 13일 최종수정본 받음)

BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) 분말을 sol-gel법을 이용하여 제조하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 x-선 회절분석기(XRD), 열 분석기(TG/DTA), 적외선분광기(FT/IR), 시료진동형자화율측정기(VSM), 및 Mossbauer 분광기를 이용하여 연구하였다. X-선 회절 분석결과 격자상수 *a*와 *c*는 x=0.0일 때 *a*=5.822, *c*=23.215 Å에서 x=1.0일 때 *a*=5.895, *c*=23.295 Å으로 x의 치환량이 늘어남에 따라 증가함을 알 수 있었다. Mossbauer 스펙트럼 분석 결과 Co²⁺-Ti⁴⁺이온의 site 점유도가 포화치화 값과 보자력을 조절할 수 있음을 알 수 있었다. Co²⁺와 Ti⁴⁺의 치환량이 증가함에 따라 Curie 온도는 선형적으로 감소함을 알 수 있었다.

주제어 : Sol-gel법, 바륨페라이트, Mossbauer 분광기

I. 서 론

M-type의 hexagonal 결정구조를 가지는 바륨페라이트는 *c*-축이 자화용이축으로 결정자기이방성이 크고, 일반적으로 육각판상 형태의 입자를 나타내며, 판상에 수직인 축이 *c*-축과 일치하는 형상이방성을 나타내는 재료이다. 현재 고밀도 수직 자기기록매체로도 많이 이용되고 있으며 microwave용이나 millimeter wave용 재료로도 많이 개발되어지고 있다[1-5]. BaFe₁₂O₁₉는 millimeter wave용 재료로 개발하기 위하여 현재 50-75 GHz 대역에서 활발한 연구가 진행되고 있으나 낮은 주파수 대역에서는 사용할 수 없으며, 고자기장의 외부자기장이 필요하다는 단점이 있다. 현재 Fe³⁺대신 Zn²⁺-Ti⁴⁺, Co²⁺-Zr⁴⁺를 치환하여 9 GHz 이하의 X-band 영역에서 사용하려는 연구가 활발히 진행중이다[1, 2]. 또한, Fe³⁺이온대신 Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺등[3]의 3+이온들이나 Co²⁺-Ti⁴⁺[4], Zn²⁺-Sn⁴⁺[5]등의 2+-4+의 조합으로 치환하여 보다 자기적 특성이 좋은 바륨페라이트 개발에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 이러한 Co-Ti이온들이 Fe이온대신 치환될 때 4f₂, 2a, 4f₁, 12k, 및 2b-site중에서 어느 site로 치환되는지에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 치환에 따른 점유 site의 결정은 바륨페라이트의 사용용도에 따라 다양하게 응용될 수 있으며 본 연구에서는 치환에 따른 이온들의 점유 site를 Mossbauer 분광기를 통하여 연구하였으며 또한 치환된 이온의 site 점유도를 확인하여 보자력, 포화치화 및 결정자기 이방성에 미치는 영향을 연구 하였다.

II. 실험방법

Co²⁺-Ti⁴⁺를 치환한 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 시료를 sol-gel법으로 제조하였다[6, 7]. 출발물질로는 barium nitrate Ba(NO₃)₂, iron nitrate Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, cobalt acetate Co(C₂H₃O₂)₂ · 4H₂O, titanium isopropoxide Ti(OCH(CH₃)₂)₄, iron(III) nonahydrate를 사용하였으며, 용매로는 ethylene glycol과 2-methoxyethan과 약간의 증류수를 사용하였다. 첨가제로는 die-ethanolamine (DEA)를 사용하였으며 stock solution의 몰 농도는 0.2M로 선택하였다. 균일상을 얻기 위해 glycerol(CH₂OHCH₂CH₂OH)과 methanol(CH₃OCH₂CH₂OH)을 혼합한 solvent로 80 °C에서 12시간 반응을 시킨 후, 다시 H₂O와 ethylene glycol (HOCH₂CH₂OH)을 넣고 80 °C에서 12시간 반응을 시켰다. 이후 H₂O를 제거한 후 150 °C에서 72시간 건조하여 초기 분말을 제조한 후, 건조된 분말을 950°C에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리하여 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 시료를 제조하였다.

Sol-gel법으로 만든 용액의 결정상태 및 잔류 유기물의 유무를 확인하기 위하여 JASCO사의 FT/IR-300E 모델을 사용하여 FT/IR 분석을 행하였으며 건조분말에 대한 유기물의 분해 및 결정상의 생성들을 확인하고 열처리 조건을 알아보기 위하여, TA Instrument사의 SDT 2900 모델을 이용하여 열 분석(TG/DTA)을 수행하였다. 열처리한 분말의 결정성을 확인하기 위하여, Philips사의 X'pert 3170 x-선 회절분석기(Cu-Kα)를 이용하여 격자상수를 구하였다. Mossbauer 스펙트럼은 전기역학적 등기속도형 Mossbauer 분광기로 취하였으며, γ선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다. VSM은 Lake Shore

*Tel: (02)910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

7300을 사용하여 외부자기장을 15 kOe 인가하여 자기모멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Sol의 안정성을 조사하기 위하여 FT-IR 분석을 행하였으며 Fig. 1에 BaFe₁₂O₁₉ 용액과 BaFe₁₀CoTiO₁₉ 용액의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 3,350 cm⁻¹ 부근에서 O-H 신축진동에 의한 커다란 피크를 볼 수 있으며, 2,800 cm⁻¹에서 용매에 의한 C-H 신축진동 피크를 관찰할 수 있다. 1,005, 950 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 C-O 신축진동에 의한 것이며, 그 외에도 1,300 cm⁻¹ 부근에서 isopropoxy 유도체에 의한 피크진동이 나타나며 특히 500-700 cm⁻¹ 영역에서는 금속과 산소간의 결합(M-O)에 의한 피크가 존재하는데, Co-Ti이온을 첨가한 BaFe₁₀CoTiO₁₉ 용액의 피크가 더 강하게 나타나는 것으로 보아 출발물질인 Ti-isopropoxide를 사용하여 금속알콕사이드의 가수분해 반응이 촉진되었고, 중축합 반응 또한 상당히 진행되었음을 알 수 있다[8].

Co-Ti이온이 치환된 BaFe_{12-2x}CoxTi_xO₁₉ 분말시료의 열처리 온도를 결정하고 제조된 sol로부터 유도된 gel의 유기물 거동을 조사하기 위하여 DTA/TGA 열분석을 행하였다. 이때 사용되어진 gel은 dry oven에서 150 °C에서 72시간 건조한 후 마노로 분쇄하여 분말을 제조함으로써 얻었다. Fig. 2에 BaFe_{12-2x}CoxTi_xO₁₉ 겔의 DTA/TGA 분석결과를 나타내었다. 약 267 °C와 273 °C에 부근에서 관찰되는 발열 피크는 계속 되는 가수분해 및 중축합 반응의 부산물로서 생성된 유기물의 연소에 의한 것으로 30-35 %의 중량감소를 수반하고 있

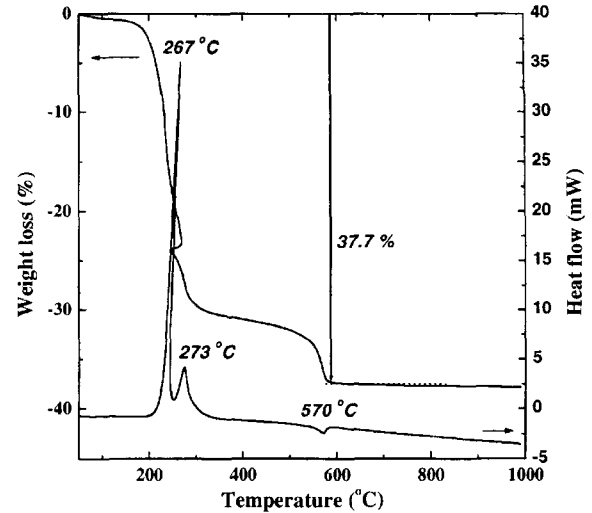


Fig. 2. TGA/DTA curves of BaFe₁₀CoTiO₁₉ gel powders.

다. 570 °C까지의 질량감소는 약 37.7 %였으며 570 °C이상의 온도에서의 질량감소는 없었다. 이 온도 영역 이상에서 BaFe_{12-2x}CoxTi_xO₁₉ 상의 결정생성이 시작됨을 가늠할 수 있다.

950 °C에서 6시간 공기 중에서 열처리하여 제조한 BaFe_{12-2x}CoxTi_xO₁₉ 분말시료의 x-선 회절결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 sol-gel 법으로 만든 분말시료는 γ-Fe₂O₃ 상이 없는 순수한 M-type hexagonal 바륨페라이트로 생성되었음을 알았다. Bragg 법칙과 최소자승법으로 격자상수 a, c를 구하였으며 그 결과를 Fig. 4와 Table 1에 자세히 나타내었다. 격자상수 a는 약간 증가하였는데, 격자상수 c는 x=0.0 일때 23.215 Å에서 x=1.0일때 23.295 Å으로 증가하는 경향

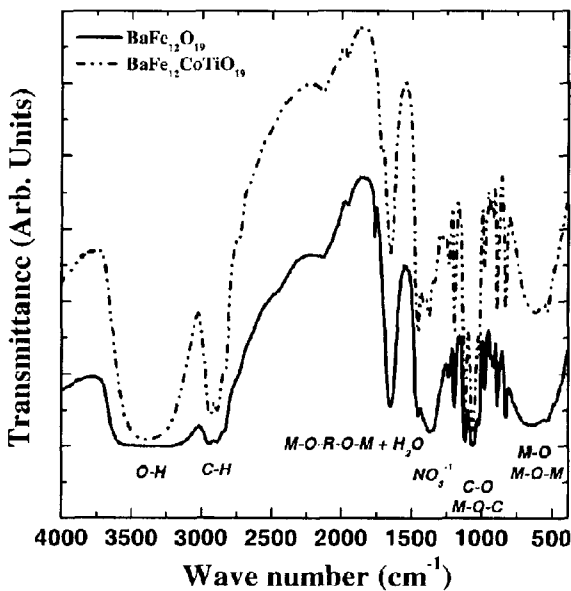


Fig. 1. FT-IR spectra of BaFe₁₂O₁₉ and BaFe₁₀CoTiO₁₉ sol.

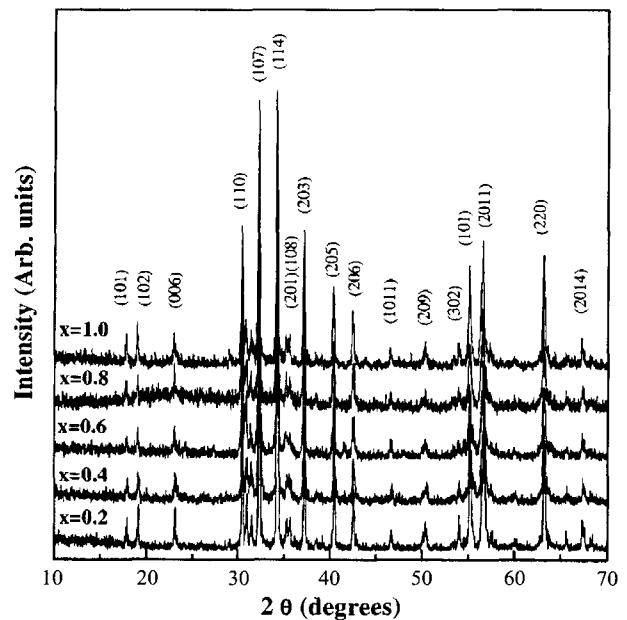


Fig. 3. XRD patterns of BaFe_{12-2x}CoxTi_xO₁₉ powders annealed at 950 °C.

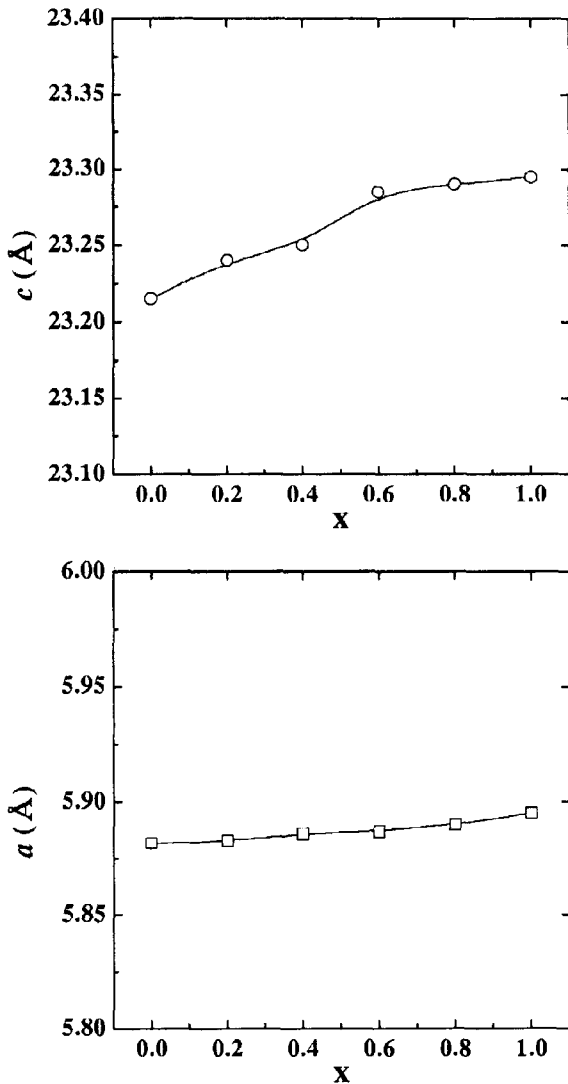


Fig. 4. Lattice parameters of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉.

Table 1. Lattice parameter *a* and *c*, volume *V*, and x-ray density ρ_x of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ powders

<i>x</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	ρ_x (g/cm ³)
0.0	5.882	23.215	803.2	5.305
0.2	5.883	23.240	804.3	5.293
0.4	5.886	23.250	805.5	5.280
0.6	5.887	23.285	807.0	5.266
0.8	5.890	23.290	808.0	5.254
1.0	5.895	23.295	809.5	5.240

을 보였으며 이는 Fe³⁺의 이온반경이 0.64 Å이고 Co²⁺의 이온반경은 0.82 Å, Ti⁴⁺의 이온반경은 0.68 Å으로 이온반경의 차이에 의한 증가로 볼 수 있겠다. 그러나 *a*-축의 격자상수는 거의 변하지 않고 *c*-축의 격자상수는 증가하였는데 이것은 부격자들의 결합은 더 강해지고 각 RSR*S* 결정포 사이의 거리가 멀어졌기 때문으로 판단된다. 또한 x-선 회절분석에 의

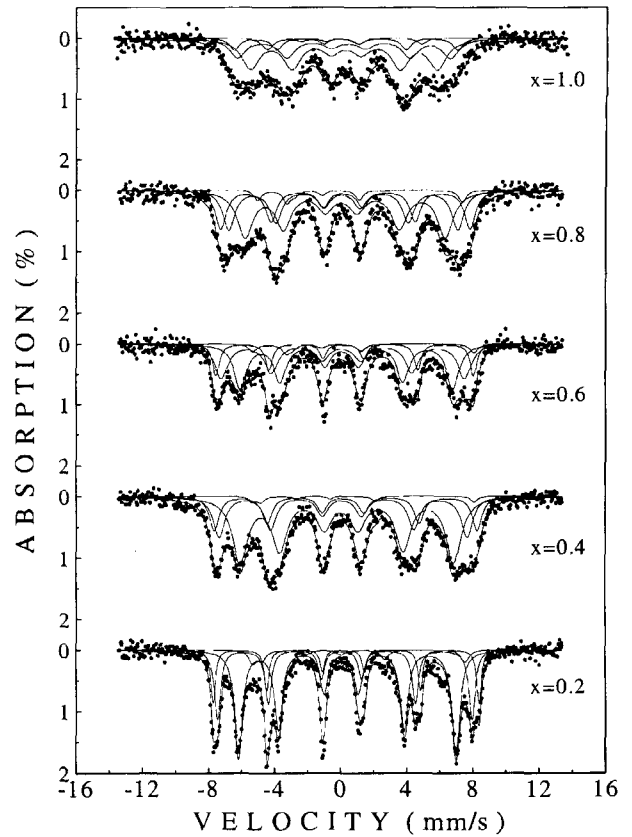


Fig. 5. Mössbauer spectra of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ at room temperature.

한 x-선 밀도는 *x*=0.0일 때의 5.305 g/cm³에서 *x*=1.0 치환될 때의 5.240 g/cm³으로 선형적으로 감소함을 알았다. X-선 밀도의 원리는 x-선 회절에 의해 결정된 결정의 단위포의 격자상수를 이용해 단위포의 부피를 구할 수 있으며, 따라서 단위포 중의 원자수와 함께 밀도를 구하는데 적용될 수 있다[9].

$$\rho_x = \frac{\Sigma A/N}{V} = \frac{\Sigma A}{NV} = \frac{\Sigma A}{(6.02257 \times 10^{23})(V \times 10^{-24})} = \frac{1.66042 \Sigma A}{V} \quad (1)$$

밀도의 차원은 g/cm³이며, *V*'는 Å³으로 표시한 단위부피이다. *N*은 Avogadro수이고, ΣA 는 단위포 중에 있는 모든 원자의 원자량의 합이다.

Co-Ti이 치환될 때 어떤 site로 치환되는지의 여부를 조사하기 위하여 Mössbauer spectrum을 취하였다. Fig. 5는 Co-Ti이 치환된 바륨페라이트의 실온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있다. 바륨페라이트는 5개의 site(4*f*₂, 2*a*, 4*f*₁, 12*k*, and 2*b*-site)를 가지고 있으나 여기서는 4개의 subpattern(4*f*₂, 2*a*+4*f*₁, 12*k*, 2*b*-site)으로 분석을 행하였다. 2*a*와 4*f*₁ site의 초미세자기장(hyperfine field)은 거의 같아서 2개의 subspectrum으로 분리할 수 없기 때문이다[10]. 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 분석결과 초미세자기장은 Co-Ti의 치환량이 증가할수

Table 2. Mössbauer parameters for BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ powders. *H_{hf}* is magnetic hyperfine field in unit of kOe, ΔE_Q is the quadrupole splitting and δ is the isomer shift relative metallic iron in unit of mm/s at room temperature

x	Mössbauer parameters	Site			
		4f ₂	2a+4f ₁	12k	2b
0.0	<i>H_{hf}</i>	515	490	417	405
	ΔE_Q	0.08	0.04	0.25	1.70
	δ	0.26	0.18	0.24	0.20
0.2	<i>H_{hf}</i>	501	480	409	400
	ΔE_Q	0.07	0.08	0.20	1.70
	δ	0.26	0.17	0.23	0.17
0.4	<i>H_{hf}</i>	494	469	402	393
	ΔE_Q	0.07	0.03	0.18	1.72
	δ	0.23	0.14	0.21	0.16
0.6	<i>H_{hf}</i>	477	458	388	370
	ΔE_Q	0.04	0.04	0.15	1.75
	δ	0.21	0.12	0.21	0.14
0.8	<i>H_{hf}</i>	465	431	377	353
	ΔE_Q	0.06	0.04	0.16	1.69
	δ	0.21	0.11	0.15	0.12
1.0	<i>H_{hf}</i>	421	399	350	320
	ΔE_Q	0.07	0.01	0.15	1.65
	δ	0.20	0.10	0.15	0.10

록 감소하였으며 이성질체이동값으로 Fe의 이온가가 모두 +3 가의 영역에 있음을 알 수 있었다. 또한 다른 site들 보다 2b site의 전기사중극자분열값이 크게 나타났다. 2b site가 다른 site에 비해 상당히 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 2b site의 결정학적 구조가 bipyramidal(trigonal) 구조인 것에 기인한다. 즉, 2개의 O²⁻ ion이 가상적인 형태로 이루어져 그에 해당하는 부분 때문에 찌그러진 형태를 나타내기 때문이다. 이와 같이 12k, 2b site의 전기사중극자분열값이 아주 크게 나타나므로 결정학적인 비대칭성이 매우 큼을 알 수 있다. 그러므로, 바륨페라이트의 결정자기 이방성의 특성에 현저한 영향을 미침을 알 수 있다. 12k, 2b site에 대한 치환으로 결정자기 이방성을 조절할 수 있을 것이다. BaFe₁₀CoTiO₁₉의 경우도 4f₂, 2a+4f₁, 12k, 2b의 4개의 site로 Mössbauer 분석을 하였으며, 상온에서의 면적비는 각각 15, 30, 50, 그리고 5%로 나타났다. Co²⁺와 Ti⁴⁺ 점유 site를 조사하기 위하여 Mossbauer spectrum을 분석하여 각 site의 면적비를 가지고 조사하였다. Mössbauer spectrum 내 4개의 subpattern의 상대적인 면적은 각 자리에 해당하는 Fe 이온의 수에 비례하므로 4f₂, 2a+4f₁, 12k, 2b의 4개의 site에 대한 상대적인 면적비를 다음식에 의하여 Fe의 site 점유갯수 N_{Fe}와 Co-Ti의 site 점유갯수 N_{Co-Ti}를 구하였다[11].

$$N_{Fe}(i) = C_{Fe} \frac{S(i)}{\sum_{i=1} S(i)} \quad (2)$$

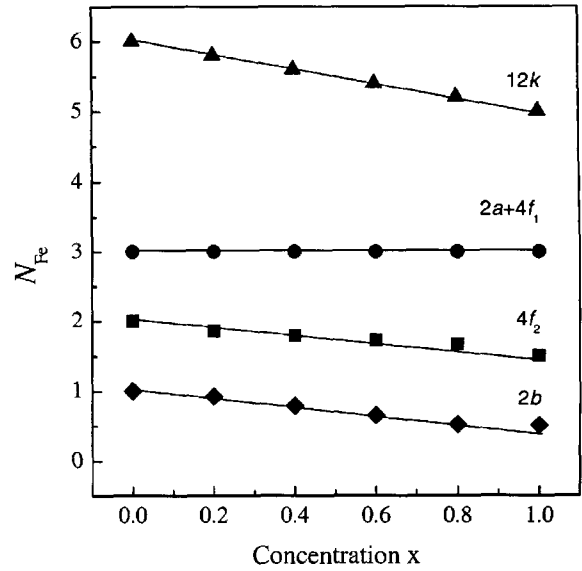


Fig. 6. The number, *N_{Fe}*, of iron ions at each site as a function of concentration *x*.

$$N_{Co-Ti}(i) = N(i) - N_{Fe}(i) \quad (3)$$

여기서 *C_{Fe}*는 Fe 이온의 합성된 량이고, *N(i)*는 *i*번째 site의 점유수이다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 나타난 것 처럼 Co-Ti의 치환량이 증가할수록 각 site들의 점유갯수가 2a+4f₁ site를 제외하고 감소함을 알았다. 이것은 Co-Ti이 치환될수록 12k, 4f₂, 2b site로만 치환된다는 결과이다.

BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉의 Curie 온도를 결정하기 위하여 Mössbauer zero velocity counts(ZVC)실험을 행하였다. Thermal

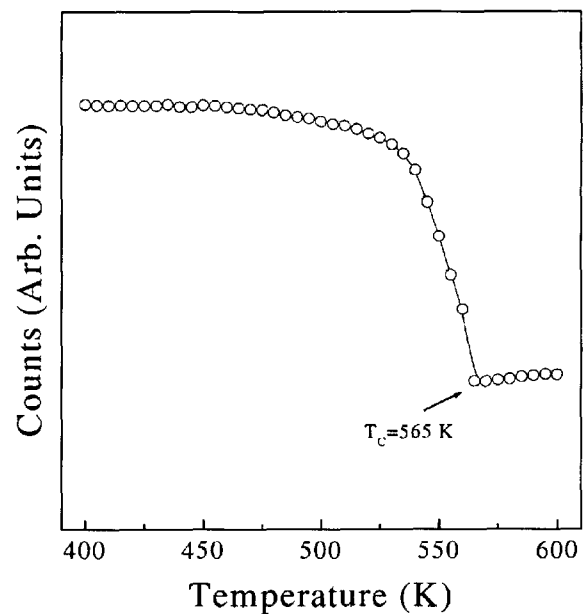


Fig. 7. Temperature dependence of the count of the 14.4 keV γ -ray zero velocity for BaFe₁₀CoTiO₁₉.

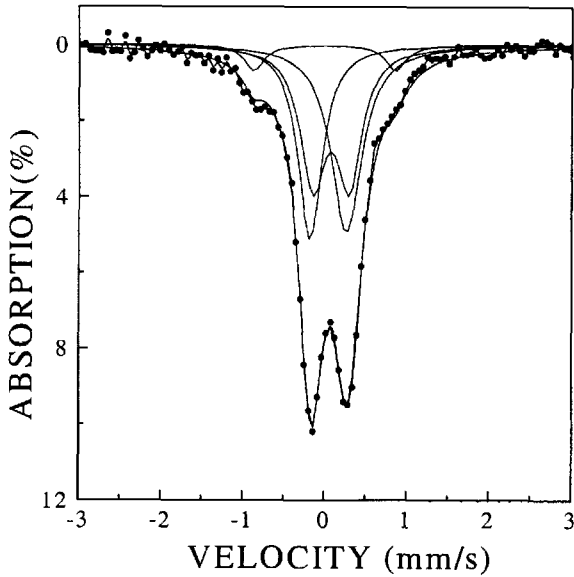


Fig. 8. The Mössbauer spectrum for BaFe₁₀CoTiO₁₉ at Curie temperature.

scan 방법에 의해 zero velocity의 상대적 γ -ray counts를 매 10초당 온도의 함수로 측정하여[6] Curie 온도를 정했는데, BaFe₁₀CoTiO₁₉의 Curie 온도는 565±3 K로 측정되었으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. ZVC에 의해 측정된 565 K에서 BaFe₁₀CoTiO₁₉의 Mössbauer spectrum을 취하였으며 Fig. 8에 나타내었다. Curie 온도 이상에서도 4f₂, 2a+4f₁, 12k, 2b의 4개의 site로 Mössbauer 분석을 하였으며, 이때 2b site의 전기사중극자분열값이 1.65 mm/s로 아주 큰 값을 가지고 있음을 알았으며, 또한 12k site의 전기사중극자분열값이 0.44 mm/s로 4f₂, 2b site보다는 큰 값을 가짐을 알았다. Co-Ti이 치환됨에 따라 Curie 온도는 선형적으로 감소 하였으며 Fig. 9에 나타내었다. Co-Ti이 4f₂, 12k, 2b site로 치환됨으로 Fe-O-Fe 결합의 교환상호작용을 감소시켰기 때문으로 생각된다.

Co-Ti이 치환되었을 때의 자기적 성질을 조사하기 위하여 VSM을 이용하여 최대 15 kOe의 외부자기장을 인가하였다. Fig. 10은 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉의 전형적인 자기이력곡선이다. 그림에서 보듯이 Co-Ti 치환량이 증가할수록 보자력이 급격히 줄어들었음을 알 수 있으며 포화자화값은 조금 감소하였음을 알 수 있다. Co-Ti의 치환량에 따른 포화자화값의 변화와 보자력값의 변화를 Table 3에 나타내었다. 이러한 보자력 감소는 결정자기이방성과 보자력의 상호관계를 이해 함으로써 가능하다. 결정자기이방성과 보자력의 상호관계 모델의 해석은 Stoner와 Wohlfarth에 의해서 이루어졌기 때문에 S-W 모델이라고 한다[10]. θ 는 *c*-축과 가해진 외부자기장의 각도를 의미하고, 단결정 시료일 때, $\theta=0^\circ$ 일 경우에는 각형 hysteresis가 되고, 보자력에 대해서는 다음의 식 (4)이 얻어진다.

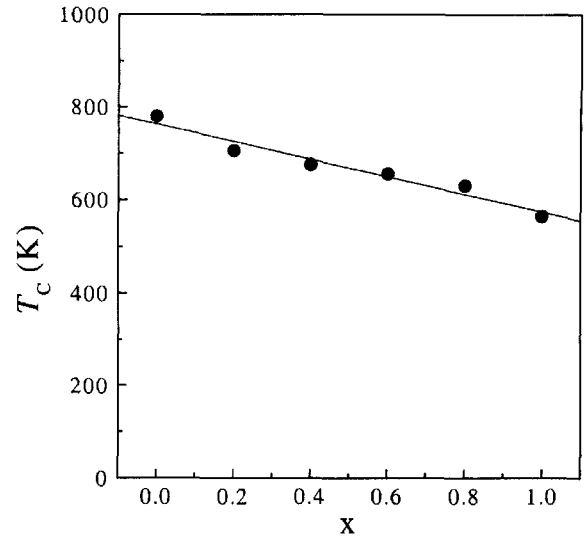


Fig. 9. Curie temperatures of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉.

$$H_C = \alpha \frac{2K_u}{M_S} = \alpha H_A \quad (4)$$

여기서 α 는 기하학적인 인자로 θ 값이 변화함에 따라 0과 1 사이의 값을 갖는 변수이다. 또한, 이들은 불규칙한 방위를 갖는 입자들에 대한 자기이력곡선도 계산하였다. 그들의 결과에 따르면 불규칙한 배열을 갖는 다결정 자기입자들의 이론적 고유보자력은 0.48H_A이다[10]. 보자력값의 감소는 보자력과 결정자기이방성 값이 상호비례함을 나타내는 식 (4)에 나타난 바와 같이 결정 자기이방성 감소의 명확한 증거인데, 순수한 M-type 바륨페라이트는 작은 입자크기와 *c*-축으로의 강한 결정자기 이방성 때문에 약 5 kOe의 매우 높은 보자력을 갖고 있다. 여기에 Fe³⁺이온 대신 Co²⁺-Ti⁴⁺이온을 치환시킨 경우에는 치환량이 0.2일 경우 3.7 kOe로 급격하게 감소한 후 x=0.6 일때 1.4 kOe, x=0.8 일때 0.6 kOe로 나타났다. 보자력이 1 kOe이하로 감소하는 치환량의 시점은 0.6 보다 많아야 함을 알 수 있다. 이는 기존 연구자들의 x>0.4 [12], x>0.6 [13], x>0.7 [14], x>0.8 [15]과 비교할 수 있겠다. 이러한 차이는 평균입자 크기와 결정자기 이방성에 밀접한 관계가 있다고 보고되어 있다[16].

포화자화값(M_S), 자기이방성 에너지 (H_A)와 자기이방성 상수 (K)를 구하기 위하여 접근의 법칙(the law of approach to saturation)을 이용하여 구하였다[17].

$$M = M_S \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (5)$$

여기서 A는 inhomogeneity parameter, B는 anisotropy parameter, 그리고 χ_p 는 high field susceptibility이다. M_S는 M 대 1/H₂의 곡선의 fitting을 통해서 얻어진 시료의 포화자화값이다. 또

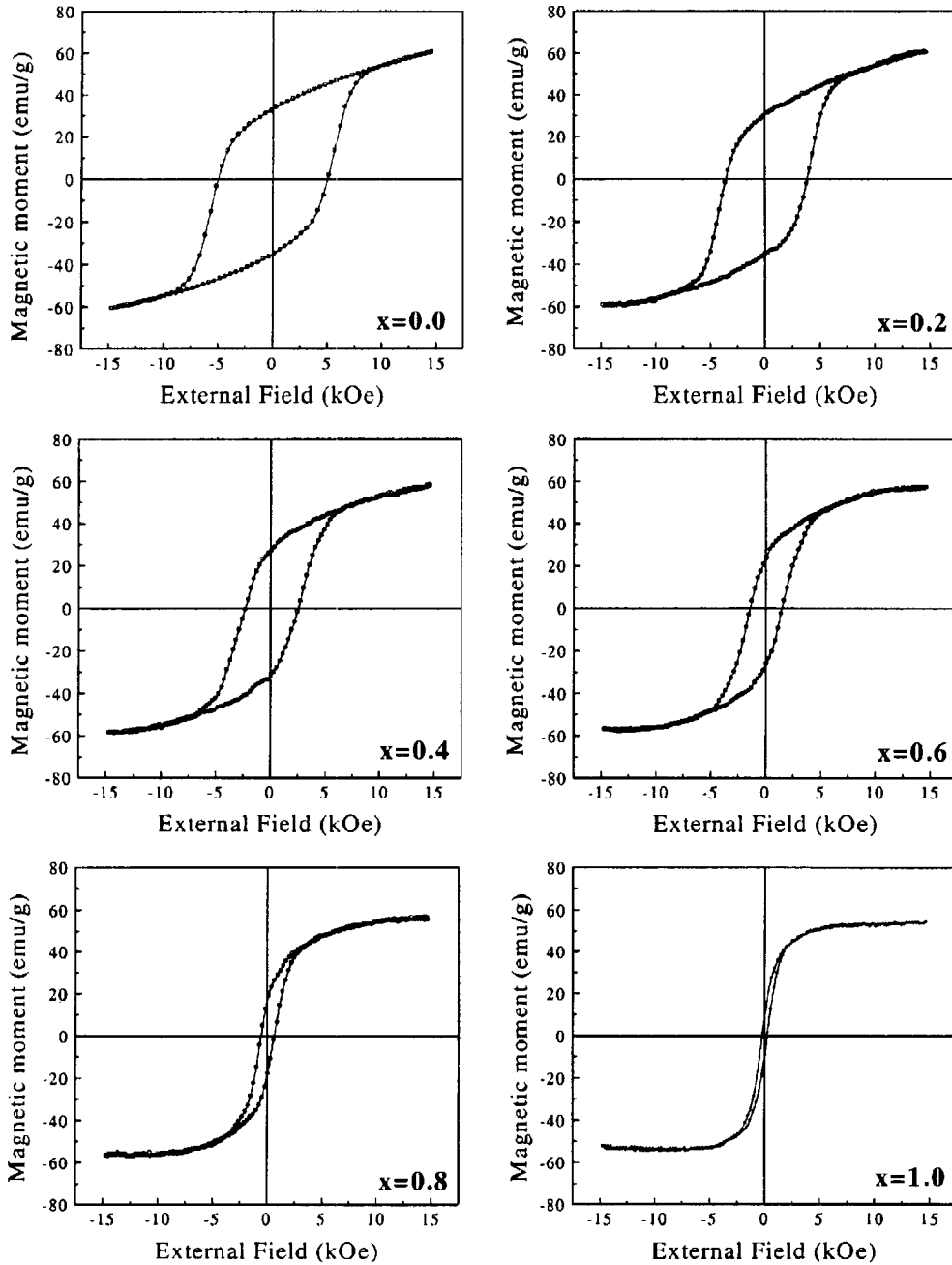


Fig. 10. Typical hysteresis loops of the BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ powders.

한 A/H 항은 개재물 또는 미소응력에 의한 변형력 또는 응력장으로 해석하며, B/H²항은 결정자기이방성, 응력이방성, 형성자기이방성, 그리고 여러 종류의 자기이방성을 포함하고 있다. 여기서 fitting에 사용된 자장의 범위는 8-13 kOe였으며 이것은 식 (5)에서 A와 χ_p를 무시할 수 있는 자기장의 범위이다. 항은 매우 높은 외부자기장에 의해서 자구의 자발자화에서 유도된 자기장에 의한 증가 또는 강제자화를 나타내며 Curie 온도 이하의 상자성 성질을 나타낸다. 여기서 구한 M_S 값과 상수 B는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$B = \frac{H_A^2}{15} = \frac{4K_1^2}{15M_S^2} \quad (6)$$

따라서 식 (6)을 이용하여 구한 H_A, K₁ 그리고 M_S 값을 Fig. 11와 Table 3에 각각 나타내었다. Fig. 11와 Table 3에서와 같이 치환량이 증가할수록 H_A와 K₁이 감소함을 알 수 있으며 이로 인하여 보자력의 감소를 가져옴을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 2b site는 결정자기 이방성에 큰 영향을 미치며 Co²⁺-Ti⁴⁺ 이온의 치환으로 2b site를 점유함으로써 보자력을 급격히 감소시킨다고 설명할 수 있으며 2개의 spin up

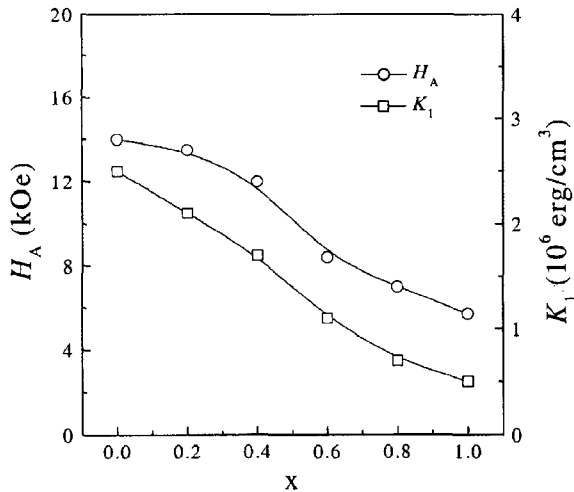


Fig. 11. Anisotropy constant K_1 , anisotropy field H_A for BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ powders.

Table 3. Magnetization M_S , coercivity H_C , anisotropy field H_A , anisotropy constant K_1 , and Curie temperature T_C of BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ powders

x	M_S (emu/g)	H_C (Oe)	H_A (kOe)	K_1 (10 ⁶ erg/cm ³)	T_C (K)
0.0	60.6	5014	14.0	2.5	780
0.2	58.3	3672	13.5	2.1	705
0.4	58.0	2415	12.0	1.7	675
0.6	57.8	1410	8.4	1.1	655
0.8	56.7	596	7.0	0.7	630
1.0	54.6	228	5.7	0.5	565

site인 12k, 2b site로의 치환과 1개의 spin down site인 4f₂ site로 치환되어 포화자화값이 약간 감소함을 설명할 수 있겠다. 이러한 Co-Ti의 치환으로 포화자화값이 거의 변화없이 보자력을 적절히 조절함으로써 microwave 영역 주파수 대역의 한계를 넓히거나 자기기록용에 적합한 재료로 이용될 수 있을 것이다.

IV. 결 론

순수한 바륨페라이트 BaFe₁₂O₁₉의 Fe³⁺이온대신 Co²⁺-Ti⁴⁺ 이온을 치환한 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 분말을 sol-gel법으로 제조하였으며, Mössbauer 분광실험으로 4f₂, 2a+4f₁, 12k, 및 2b의 4-site로 분석하여 Co²⁺-Ti⁴⁺ 이온이 12k, 4f₂, 2b site로만 치환되고 2a+4f₁ site로는 치환되지 않음을 알 수 있었다. Co²⁺-Ti⁴⁺의 치환량이 증가할수록 포화자화값은 약간 줄어들었으나 보자력값은 급격히 줄어들음을 알았다. Co²⁺-Ti⁴⁺의 치환으로 Fe이온간의 교환상호작용을 약하게 하여 Curie 온도가 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. Co²⁺-Ti⁴⁺의 12k, 2b

site치환으로 결정자기 이방성 에너지, 결정자기 이방성 상수가 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 2b site는 결정자기 이방성에 큰 영향을 미치며 Co²⁺-Ti⁴⁺ 이온의 치환으로 2b site를 점유함으로써 보자력을 급격히 감소시킨다고 설명할 수 있었으며 2개의 spin up site인 12k, 2b site로의 치환과 1개의 spin down site인 4f₂ site로 포화자화값이 약간 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연수지원(안성용)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] Q. Feng and L. Jen, IEEE Trans. Mag., **38**, 1391(2002).
- [2] Z. W. Li, L. Chen, and C. K. Ong, J. Appl. Phys., **92**, 3902 (2002).
- [3] O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama, and Y. Koike, J. Appl. Phys., **57**, 4280(1985).
- [4] K. Kakizaki, N. Hirastuka, T. Namikawa, J. Magn. Magn. Mater., **176**, 36(1997).
- [5] P. Watweg, K. Melzer *et al.* J. Magn. Magn. Mater., **140-144**, 2101(1995).
- [6] C. S. Kim, S. W. Lee, and S. Y. An, J. Appl. Phys. **87**, 6244 (2000).
- [7] C. S. Kim, S. Y. An, J. H. Son, J. G. Lee, H. N. Oak, IEEE Trans. Mag., **35**, 3160(2002).
- [8] S. Y. An, S. W. Lee, I. B. Shim, S. R. Yun, and C. S. Kim, J. Magnetism, **6**, 23(2001).
- [9] B. D. Cullity, Element of x-ray diffraction, Addison-Wesley (1978).
- [10] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. W. Li, and Y. K. Hong, IEEE Trans. on Magn., **27**, 4654 (1991).
- [11] Z. W. Li, C. K. Ong, Z. Yang, F. L. Wei, X. Z. Zhou, J. H. Zhao, and A. H. Morrish, Phys. Rev. B, **62**, 6530(2000).
- [12] Gruskova, J. Slama, M. Michalikova, J. Magn. Magn. Mater., **101**, 227(1991).
- [13] Y. Zheng, L. Jian-Zhong, Z. Pei, G. Sheng-Li, IEEE Trans. Magn., **23**, 861(1987).
- [14] K. Kakizaki, N. Hirastuka, T. Namikawa, J. Magn. Magn. Mater., **176**, 36(1997).
- [15] J. J. Went *et al.*, Philips Tech. Rev., **13**, 194(1952).
- [16] G. Mendoza-Suarez, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., **234**, 73 (2001).
- [17] Z. Yang, H. Zeng, D. Han, J. Liu, and S. Geng, J. Magn. Magn. Mater., **115**, 77(1992).

Fabrication and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ Powders

Sung Yong An, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

Seung Wha Lee

Department of Electronics Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received 12 December 2002, in final form 13 January 2003)

M-type hexagonal $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ferrite powders prepared by a sol-gel method. The crystallographic and magnetic properties were characterized with a x-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), vibrating sample magnetometer (VSM), and Mossbauer spectroscopy. The result of XRD measurements show that the a and c lattice parameters increase with increasing x from $a=5.882$ and $c=23.215$ Å for $x=0.0$, to $a=5.895$ and $c=23.295$ Å for $x=1.0$. From the Mössbauer results, the Co^{2+} - Ti^{4+} site occupancies have been affected the changes in the magnetization and in the coercivity. The Curie temperature linearly decreases with increasing Co^{2+} - Ti^{4+} concentration x.

Key words : Sol-gel method, Ba-ferrite, Mössbauer spectroscopy