

Co-ferrite 박막에서 양이온 거동에 관한 Mössbauer 분광 연구

박재윤*

인천대학교 신소재공학과, 인천광역시 남구 도화동 177

박영란 · 김희경 · 김광주

건국대학교 물리학과, 서울 광진구 화양동 1

(2006년 1월 27일 받음, 2006년 2월 2일 최종수정본 받음)

결정구조는 같은 spinel 구조이나, 자기적으로는 각각 반강자성과 준강자성 특성을 띠고 있는 Co_3O_4 와 자철광 Fe_3O_4 의 혼성 Co-ferrite인 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ 박막을 sol-gel법으로 제조하여, Fe 이온에 대한 Co 이온 치환으로 발생된 양이온 거동이 Co-ferrite 박막의 결정구조 및 자기적 특성에 미치는 효과를 XRD 실험, VSM 측정, 그리고 Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) 실험으로 조사하였다. 그 결과, Co^{3+} 이온이 주로 Fe^{3+} 이온을 치환하여 단위정의 크기가 감소를 가져오며, 결정구조는 inverse spinel 구조에서 normal spinel 구조로 변환된다. CEMS 분광실험을 통하여 확인된 Fe 이온의 site preference는 주로 Fe^{3+} 이온이 Co^{3+} 로 치환됨을 보여주고 있으며, 동시에 B-site의 Co^{2+} 이온은 A-site로 이동된다. 자화곡선 측정결과 Co 조성값의 증가로 자기 moment 값이 감소되는 것으로 나타났는데, 이것은 low spin 상태의 Co^{3+} 이 high spin 상태의 Fe^{3+} 이온을 치환하여 주로 발생한 것이다.

주제어 : spinel 구조 산화물 박막, sol-gel법, site preference, CEMS

I. 서 론

지난 수 십동안 spinel 구조를 지닌 전이 금속산화물은 그 것이 갖는 독특한 결정구조적, 전기적 및 자기적 물성과 공업적 응용 가능성으로 많은 연구의 관심대상이 되어오고 있다[1, 2].

normal spinel 구조를 갖는 Co_3O_4 는 40 K 이하에서는 자기적으로 반강자성 상호작용을 하는 것으로 알려지고 있다[3]. low spin 상태의 Co^{3+} 이온은 팔면체자리를 차지하고 있으며 자기 moment는 없다. 그러나 사면체자리를 점유하는 Co^{2+} 이온은 high spin 상태로 8개 이온들이 4(a)와 4(c) 자리에 위치하여 반강자성 배열을 하고 있다.

한편 자철광 Fe_3O_4 는 전기적으로 119 K 이하에서는 절연체이고 이상에서는 도체의 특성을 나타낸다. 자기적으로는 858 K 이하에서 준강자성체이고, 결정구조는 inverse spinel 구조로서 $\text{O}^7_{\text{h}}(\text{Fd}3\text{m})$ 의 공간군에 속한다[4].

spinel 구조 산화물은 단위정내에 8개의 분자를 포함하고 있으며, 24개의 금속 이온 중에 8개는 4개의 산소로 둘러싸인 사면체 자리에(이후로 A-site), 16개는 6개 산소와 인접한 팔면체자리에(이후로 B-site) 각각 위치한다.

본 연구에서는 박막 Fe_3O_4 에 Co를 치환시킬 때 결정 구조적 및 자기적 특성에 미치는 효과를 X선 회절 실험, 진동시

편 자력계(vibrating sample magnetometer : VSM) 그리고 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온의 분포를 Mössbauer 분광실험으로 알아보고자 한다.

II. 실험 방법

sol-gel법을 이용하여 약 1 μm 두께가 되도록 Si(100)기판 위에 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 박막시료를 만들었다. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 분말을 2-methoxyethanol에 용해시키고, 여기에 Mössbauer 분광실험을 위한 동위원소 ^{57}Fe 을 질산에 용해시킨 용액을 모두 적정 당량비로 혼합하여 전구용액을 준비한다. 이 전구용액을 3000 rpm에서 20초 동안 Si 기판위에 spin-coating한 후 약 5분간 260 °C에서 열처리 하여 원하는 두께의 박막이 얻어질 때까지 반복하여 시행한다. 이와 같이 얻어진 박막시료는 결정성과 평면도(flatness)를 향상시키기 위하여 800 °C에서 4시간 동안 열처리 한다. 박막의 조성 분석을 위하여 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하였다.

결정구조는 Cu K_α 선의 X선 회절기(XRD)를 이용하여 실온에서 측정하였다. 거시적 자기특성을 조사하기 위하여 VSM을 이용하여 자기이력곡선을 측정하였다.

박막 시료의 철이온 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들의 site preference를 알아보기 위하여 conversion electron Mössbauer spectroscopy(CEMS) 실험을 실시하였다. CEMS 분광실험의 개요는

*Tel: (032) 770-8271, E-mail: pjy@incheon.ac.kr

다음과 같다[5].

CEMS는 주로 시료 표면 부근에서의 초미세자기 상호작용에 관하여 조사하는 경우에 사용된다. Fe 화합물의 경우에는 ^{57}Co 를 방사선원으로 사용하는데 ^{57}Co 가 K-capture하여 ^{57}Fe 의 $I=5/2$ 상태가 된다. 136.48 keV의 에너지 준위에서 89%는 14.4 keV 상태로 전이하여 바닥상태에 도달한다. 방사선원으로부터의 14.4 keV의 이 Mössbauer 방사선은 시료의 ^{57}Fe 원자핵에 공명 흡수하여 광자나 외곽의 전자에 전이 된다. 이 전자들의 방출이 conversion electron이다. 이들 전자는 K 궤도에서 주로 발생되므로 이를 K-conversion전자라 한다. 또한 이 내부 변환 전자들은 Auger 전자들의 발생을 수반할 수도 있는데, Fig. 1과 같은 KLL과 KLM 전자를 의미한다.

Fig. 1과 Table I에 CEMS의 중요한 과정과 방사선 및 방출 전자에 나타내었다.

Mössbauer 분광계는 Z80이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계[4]를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다. ^{57}Co 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였다.

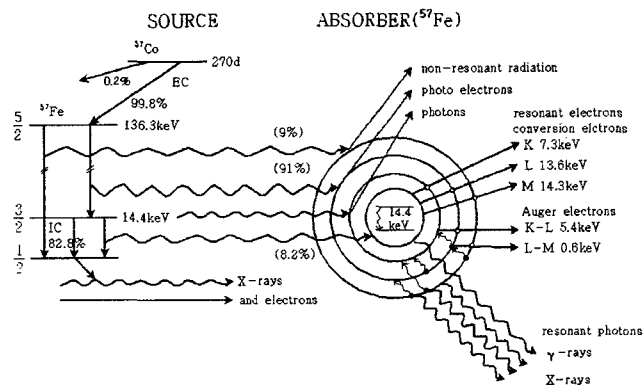


Fig. 1. Representation of the most important processes in a CEMS experiment.

Table I. Summary of major events during the decay of $I=3/2$ excited spin state of ^{57}Fe .

	Energy (keV)	Number (per 100) absorption events	Approximate Maximum range in typical solids
^{57}Fe			
γ photons	14.4	9	
K x rays	6.3	27	
K conversion electrons	7.3	81	250 nm
L conversion electrons	13.6	9	900 nm
M conversion electrons	14.3	1	
KLL Auger electrons	5.4	63	
LMM Auger electrons	0.53		

III. 결과 및 논의

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=1.0, 1.41, 2.07$) 박막시료의 결정구조는 x 의 모든 영역에 걸쳐서 Fig. 2와 같이 전형적인 spinel 구조를 갖는 것으로 나타났다. 입방정의 면간 거리식을 이용하여 Miller 지수 붙였고 격자상수값은 Nelson-Riley 함수($\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta$)를 $\theta=90^\circ$ 에 외삽시켜서 최소제곱법으로 결정하였다. 상온에서 얻어진 격자상수값 a_0 는 $x=1.0, 1.41, 2.07$ 각각에 대하여 8.365, 8.349, 8.210 Å로 나타났다. Fig. 2의 (311) 결정면에 대한 회절선에서 확인 할 수 있듯이 Co 조성값의 증가와 함께 회절선의 위치가 이동됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 Co 조성값의 증가에 대한 a_0 값의 감소는 Vegard 법칙으로 설명될 수 있다. 즉 low spin 상태의 Co^{3+} 의 크기는 0.665 Å로 high spin 상태의 Fe^{3+} 크기 0.785 Å과 Fe^{2+} 크기 0.92 Å보다 작기 때문으로[6] 치환에 의해 양이온 크기가 감소하는 것이 원인이다.

VSM을 이용하여 거시적 자기 특성을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 자기이력곡선의 측정에서 뚜렷하게 준강자성을 갖는 재료의 자기 이력 특성을 보여주며, x 값의 증가와 더불어 포화자화 값이 감소됨을 보인다. 이것은 Co 이온의 Fe치환에서 low spin Co^{3+} 이온의 자기 moment 값이 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들의 자기 moment 값에 비교하여 현저하게 작기 때문이다. 보자력값 또한 Co 조성값의 증가와 함께 감소되는 것으로 나타났다.

한편 미시적인 자기 특성과 양이온 분포를 조사하기 위하여 CEMS 측정을 하였다. Co 조성 변화에 대한 CEMS 흡수스펙트럼의 결과를 Fig. 4에서 Fig. 7에 걸쳐 나타내었다. 그림에서 보듯이 공명흡수스펙트럼은 $x=2.6$ 을 제외하고 두 셋트의 6선 hyperfine pattern으로 구성 되어있다. 여기서 외곽

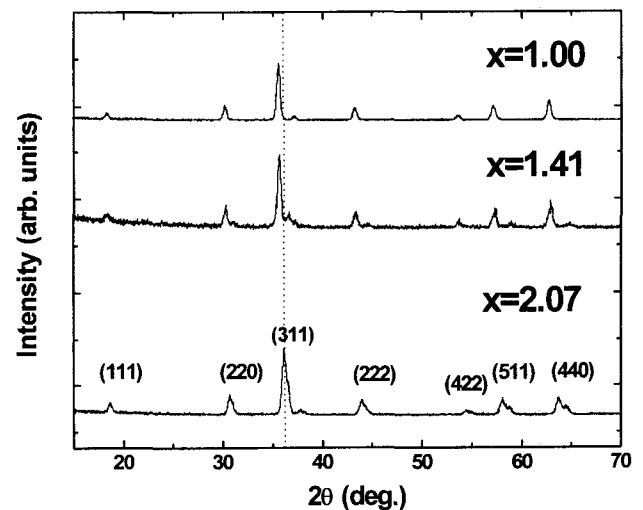


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

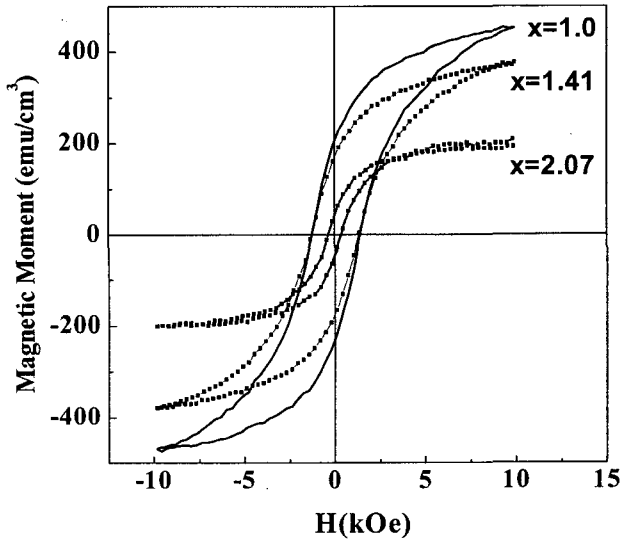


Fig. 3. Magnetic hysteresis curves of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=1.0, 1.41, 2.07$) at room temperature.

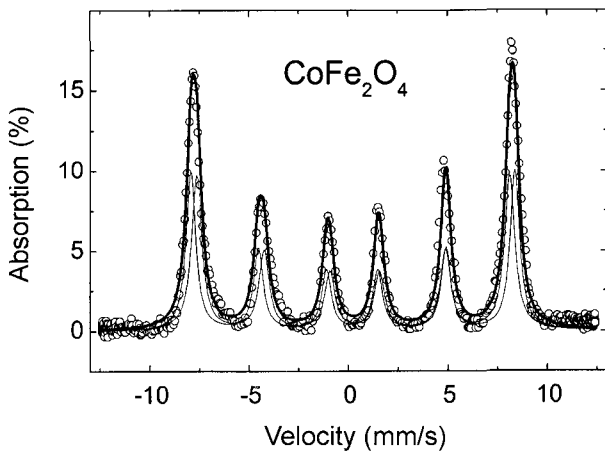


Fig. 4. CEMS spectra of CoFe_2O_4 at room temperature.

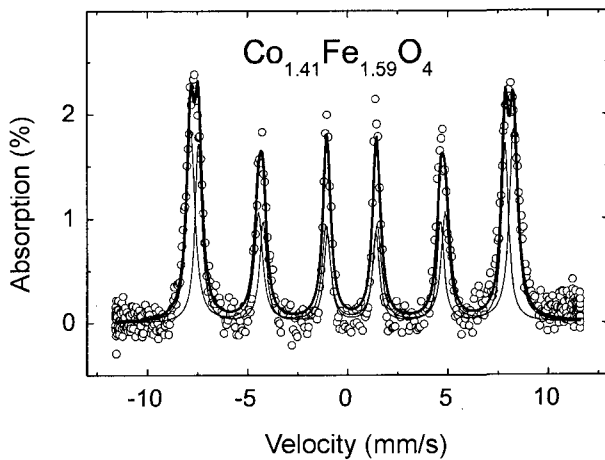


Fig. 5. CEMS spectra of $\text{Co}_{1.41}\text{Fe}_{1.59}\text{O}_4$ at room temperature.

쪽의 날카로운 선폭을 갖고 있는 것이 B-site의 Fe^{3+} 가 예 의한 것이고, 내부 쪽의 subspectrum이 A-site에 Fe^{3+} 이온에 의한 것이다. 12 또는 18 Lorentzian line shape으로 최소 제곱법에 의하여 실험값을 맞추어 본 결과 Table II와 III과 같다.

여기서 H_b 는 초미세 자기장값, δ 은 isomer shift 값, 그리고 E_Q 값은 전기사중극자 shift 값을 각각 의미하며, A(T/O)는 사면체(tetrahedral) 자리와 팔면체(octahedral) 자리에 대한 공명 흡수선의 면적비이다.

실험값의 분석에서 각 subspectrum에 대하여 다음 (1)식과 같은 6개 Lorentzian line의 합을 이용하여 fitting 하였다.

$$Y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \quad (1)$$

여기서 A_i , Γ_i , V_i 는 각각 흡수선의 면적, 선폭, 위치를 나타낸다.

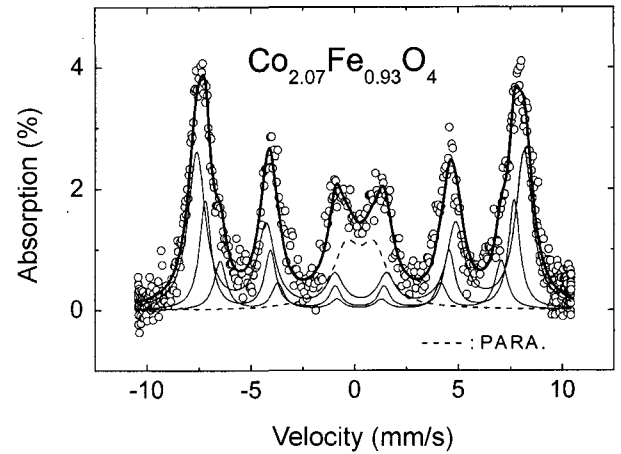


Fig. 6. CEMS spectra of $\text{Co}_{2.07}\text{Fe}_{0.93}\text{O}_4$ at room temperature.

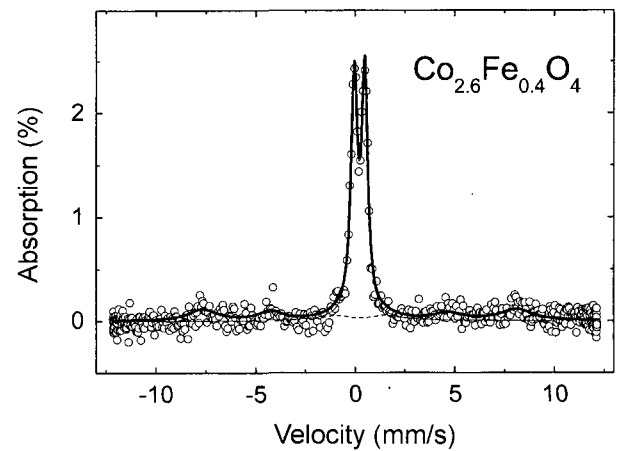


Fig. 7. CEMS spectra of $\text{Co}_{2.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ at room temperature.

Table II. Relevant CEMS parameters fitted to the B subspectra of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ at room temperature.

x	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)
1.00	506.6	0.011	0.201
1.41	500.4	0.004	0.205
2.07	490.2	-0.012	0.276
2.60	490.4	0.013	0.220

Table III. Relevant CEMS parameters fitted to the A subspectra of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ at room temperature.

x	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	A(T/O)
1.00	489.4	-0.040	0.270	1.040
1.41	475.4	-0.002	0.194	0.779
2.07	462.4	-0.002	0.232	0.680

Fig. 4와 5에서 보여주듯 A-site와 B-site에 대한 12개 공명흡수선으로 Fe^{3+} 에 대한 초미세자기장값(H_{hf})을 보여준다. Co 조성값의 증가와 함께 H_{hf} 값이 506.6 kOe($x=1.0$)에서 약 490 kOe로 감소되며 이것은 x 값의 증가에 대하여 자기 moment 값이 감소되는 VSM 결과와 잘 일치 한다. isomer shift 값은 0.2 mm/s 부근의 값을 갖는 것으로 나타났는데, 전반적으로 전형적인 Fe^{3+} 에 대한 값을 보여 주고 있다. 전기 사중극자 shift값은 Table II와 III에서와 같이 대단히 작게 나타났다. 이것은 Co 치환에도 불구하고 A-site와 B-site 모두 대칭성의 변화가 거의 일어나지 않음을 뜻하는 것이다.

Fe 이온의 site preference를 조사하기 위하여 사면체(tetrahedral) 자리와 팔면체(octahedral) 자리에 대한 공명 흡수선의 면적비 A(T/O)값을 계산하였다. 여기서 recoil free fraction 값은 1.0으로 계산하였다[7].

x 값의 증가와 함께 A(T/O) 값은 감소되는 것으로 분석되어졌다. $x=1.0$ 에서는 잘 알려진 대로 Fe^{3+} 이온이 A-site와 B-site에 거의 비슷한 크기로 점유됨을 보이고 있으며, Co 조성값이 커짐에 따라 주로 A-site의 Fe^{3+} 가 감소되며; 동시에 B-site의 Co^{2+} 가 A-site로 이동됨을 말해준다. Fig. 7과 같이 $x=2.6$ 에서는 자기적으로 전이가 발생되어 준강자성 상은 거의 소멸되고 상자성이 된다. Fig. 6과 7에 나타난 바와 같이 $x=2.07$ 과 2.6인 경우 Co^{3+} 의 증가에 따라 상자성을 보여주는 공명흡수선이 2중선으로 가운데 부분에 나타나는데, isomer

shift 값이 0.25와 0.22 mm/s 그리고 전기 사중극자 shift 값이 1.33, 0.53 mm/s로 각각 얻어진다. isomer shift 값의 결과는 Fe^{3+} 이온에 대한 값으로, low spin 상태의 Co^{3+} 이 Fe^{3+} 이온을 주로 치환하여 자기 moment 값을 감소되는 것으로 나타났다. 이것은 XRD 실험의 결과와도 잘 일치된다.

IV. 결 론

본 연구는 sol-gel법으로 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 박막 시료를 제조하여 Co 조성 변화에 따른 결정구조적 및 자기적 특성을 조사하였다. Co 이온 농도의 증가는 Vegard 법칙에 따라 단위정 크기의 감소를 가져오며, 결정구조는 inverse spinel 구조에서 normal spinel 구조로 변환된다. Mössbauer 분광실험을 통하여 확인한 Fe 이온의 site preference는 주로 Fe^{3+} 이온이 Co^{3+} 로 치환됨을 말해주고 있으며, 동시에 B-site의 Co^{2+} 이온은 A-site로 이동된다. 자화곡선 측정결과 역시 Co 조성값의 증가로 자기 moment 값이 감소되는 것으로 나타났는데, 이것은 low spin 상태의 Co^{3+} 이 high spin 상태의 Fe^{3+} 이온을 치환하여 발생하는 것으로, XRD 및 Mössbauer 분광실험 결과와 잘 일치한다.

참고문헌

- [1] E. P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials vol. 3, North-Holland Pub. Co., New York (1982), pp. 189.
- [2] K. Kriebel, T. Schaeffer, J. A. Paulsen, A. P. Ring, C. C. H. Lo, and J. E. Snyder, J. Appl. Phys. **97**, 10F101(2005).
- [3] C. D. Spencer and D. Schroer, Phys. Rev. B. **9**, 3658(1974); D. Scheerlinck and S. Hauteeler, Phy. Status Solidi **b73**, 223(1976).
- [4] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structure vol. 3, Interscience Pub., New York (1965) pp. 79; Groupe de diffusion inelastique des neutrons, J. de Phys. **32**, C1-1182(1971).
- [5] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사, (1983) pp. 127.
- [6] O. Müller and R. Hoy, The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York (1974) pp. 5-41.
- [7] M. Robbins, G. K. Wertheim, R. C. Sherwood, and D. N. E. Buchanan, J. Phys. Chem. Solids **32**, 717(1971).

Mössbauer Study for the Cation Distribution of Co-ferrite ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$) Thin Films

Jae Yun Park*

Dept. of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Young Ran Park, Hee Kyung Kim, and Kwang Joo Kim

Dept. of Physics, University of Konkuk, Seoul, Korea

(Received 27 January 2006, in final form 2 February 2006)

The crystallographic properties and cation distribution of oxyspinels ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ thin films have been explored by X-ray diffraction, vibrating sample magnetometer (VSM), and conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). Thin films are prepared by sol-gel method. Normal spinel structure is transformed to inverse spinel structure with increasing Co concentration. CEMS results indicate that most of Fe^{3+} ions are substituted to Co^{3+} ions. Accordingly Co^{2+} ions on octahedral site migrate to tetrahedral site. Magnetic moment is decreased with increasing Co concentration, which means high spin Fe^{3+} ions are replaced by low spin Co^{3+} .

Key words : oxyspinel thin films, sol-gel, site preference, CEMS