

Co-Ti으로 치환한 Ba-페라이트($BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$)의 결정학적 및 자기적 특성 연구

채광표 · 이우천 · 이재광 · 이성호*

전국대학교 자연과학대학 응용물리학과, *이과대학 물리학과, 충주 380-701

이영배

동해대학교 이공대학, 물리학과, 동해 240-150

(2000년 5월 25일 받음, 2000년 7월 10일 최종수정본 받음)

Ba-페라이트 $BaFe_{12}O_{19}$ 에서 Fe 이온의 미량을 Co와 Ti 이온으로 치환시킨 시료인 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)을 제조하여 Co와 Ti 이온의 치환에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 밝히기 위하여 x-선 회절기, Mössbauer 분광기, 진동자력계 등을 이용한 연구를 하였다. 모든 조성비 범위에서 결정 구조는 magnetoplumbite 구조임을 알 수 있었으며, Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a는 거의 일정하였고 c는 증가하였다. $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ 시료에서 치환량이 증가함에 따라 포화자화 값은 약 60 emu/g 정도로 거의 변하지 않으나, 보자력은 $x = 0.0$ 과 0.2사이에서 매우 급격히 2297 kOe에서 220 kOe로 지수함수적으로 감소하고 그 이상의 조성비에서는 서서히 선형적으로 감소함을 알아냈다. 상온에서 Mössbauer spectra의 분석 결과 Co-Ti은 12k, $4\frac{1}{2}$ 와 2b 자리를 선호함을 알 수 있었다. 또 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 R 블럭의 c축 크기는 작아지고, 반대로 S 블럭의 c축 크기는 커짐을 알아냈다.

I. 서 론

정보 산업의 발달로 방대한 양의 정보를 저장할 필요성이 증가되었고 이에 따르는 기술 개발은 지난 20여년간 괄목할만한 성장을 이룩하여 왔다. 최근들어 multi-media의 발달과 산업 시스템의 전산화로 고밀도 정보 저장과 고속의 정보 교환의 필요성이 더욱 부각되고 있다. 새로이 개발되는 소재가 10 Gbits/in²의 고밀도 정보 저장용 기록 매체로 사용되기 위하여 요구되는 자기적 특성은 보자력이 2500~4500 Oe의 크기와 약 70~80 emu/g의 포화자화를 가져야 한다[1]. 따라서 이러한 모든 조건을 만족시키는 자성 물질로는 금속 혼합물과 산화물로 Ba ferrite와 Co ferrite가 있다[2, 3]. 특히 M-type barium (BaM) ferrites는 큰 일축 이방성과 높은 보자력을 가지기 때문에 자석과 마이크로파 소자로 폭넓게 사용되고 있다.

BaM 페라이트의 철 자리에 Co-Ti 나 Co-Sn를 치환했을 때, 포화 자화값은 거의 변하지 않고 보자력은 감소한다[4, 5]. 이들 치환된 BaM 페라이트를 고밀도 수직 자기 기록 매체로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다[6, 7]. 그러나 이와 관련된 기초적인 연구는 아직도 미진한 상태이며 특히 Mössbauer 분광법을 이용한 초미세 상호작용에 관한 연구는 매우 부족한 상태이다.

본 연구에서는 Ba-페라이트 $BaFe_{12}O_{19}$ 에서 Fe 이온의

미량을 Co와 Ti 이온으로 치환시킨 시료인 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)을 제조하여 Co와 Ti 이온의 치환에 따른 결정학적 및 자기적 특성의 변화를 밝히기 위하여 x-선 회절기, Mössbauer 분광기, 진동자력계 등을 이용한 연구를 하였다.

II. 실험

모든 시료 $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$)는 원소의 직접합성법으로 제조하였다. 각 시료는 치환량에 따라 적정 당량비로 혼합하여 곱게 간 후, pellet 형태로 압축하여 1300 °C에서 12시간동안 열처리 하였다. 시료의 균질성을 높이기 위하여 위의 과정을 반복하였다. Ba의 휘발성 때문에 Ba/Fe의 비율을 1/11로 혼합하였다.

각 시료의 결정구조와 격자 상수는 $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.936 \text{ \AA}$) 선원으로 40 mA, 40 kV에서 X-선 회절실험을 통하여 구하였다. 측정되어 나오는 Bragg각과 먼 간격의 값을 JCPDS(the Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드와 비교하여 Miller 지수를 정하였다. 자기적 성질은 진동시료자기계(Vibrating Sample Magnetometer)와 최대 발생 자기장의 세기가 15 kOe인 전자석을 사용하여 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 등가속도형 분광계로 측정하였고, 모든 스펙트럼은 Lorentzian을 모함수로

히는 컴퓨터 프로그램을 이용해 최소자승법으로 분석하였다.

III. 결과 및 논의

BaFe₁₂O₁₉의 결정구조는 육방정계로 잘 알려진 magnetoplumbite 구조로 그림 1과 같으며, Table I에서 보듯이 4*f*_{iv}, 4*f*_{vi} 자리의 magnetic moment는 대부분 Fe 자리의 magnetic moment와 반대로 정렬되어 있음이 밝혀져 있다.

그림 2는 상온에서 측정한 X선 회절 실험 결과이다. 그림에서 보듯이 결정이 잘 형성되었음을 알 수 있다. X선 회절 실험 결과 모든 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ 시료는 Ba/Fe의 비율을 1/11로 했음에도 불구하고 magnetoplumbite 구조임을 알 수 있었다. 이것은 열처리 동안에 Ba가 대기 중으로 날아가 버렸음을 의미한다.

격자상수를 정하기 위하여 Cohen의 6방정계 격자상수 결정법을 이용하였다.

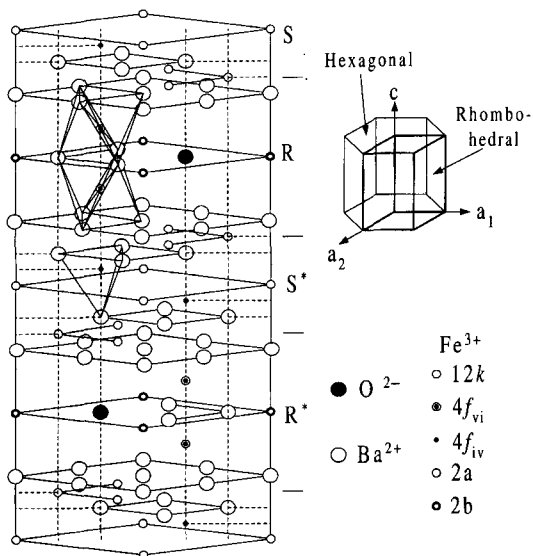


Fig. 1. The BaFe₁₂O₁₉ crystal structure illustrating the S and R blocks and the cation coordination polyhedra.

Table I. The five crystallographically distinct Fe sites

Site	Coordination	Population	Spin	Block
12k	Octahedral	6	↑	S/R
4 <i>f</i> _{iv}	Tetrahedral	2	↓	S
4 <i>f</i> _{vi}	Octahedral	2	↓	R
2a	Octahedral	1	↑	S
2b	Trigonal bipyramidal	1	↑	R

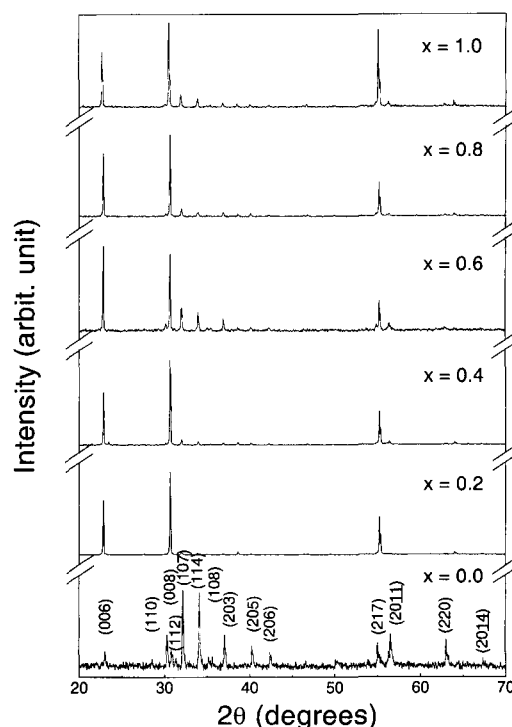


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ at room temperature.

$$\sin^2 \theta (\text{observed}) - \sin^2 \theta (\text{true}) = \Delta \sin^2 \theta$$

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) - \frac{\lambda^2}{4c^2}(l^2)$$

그림 3에서 보듯이 치환량 x가 증가함에 따라 격자상수 a는 5.88 Å으로 거의 일정하고, c는 23.06 Å에서 23.95 Å로 증가함을 알 수 있다. Fe³⁺의 이온 반경은 0.64 Å인 반면에 Co²⁺와 Ti⁴⁺는 각각 0.74 Å, 0.68 Å이므로 격자상수가 커짐은 예상한 일이었다. a축의 격자상수는 거의 변하지 않고 c축의 격자상수는 증가하였는데 이것은 부격자들의 결합은 더 강해지고 각 RSR*S*판들 사이의 거리가 멀어졌기 때문이라고 생각된다.

그림 4는 조성비에 따른 VSM 측정결과이다. 치환량이 증가함에 따라 포화자화값은 대략 60 emu/g으로 거의 변하지 않았으나 보자력은 x = 0.0에서 x = 0.2 사이에서 2297 kOe에서 220 kOe로 지수함수적으로 감소하고 그 이상의 조성비에서는 선형적으로 서서히 감소하였다. Ba 페라이트에 Co-Ir 을 치환시킨 선행 연구에 의하면 x = 0.2에서 x = 0.4 사이에서 보자력 값이 급격히 감소한다[8]. 이러한 결과에 비추어 볼 때 Ir 이온보다는 Ti 이온 치환

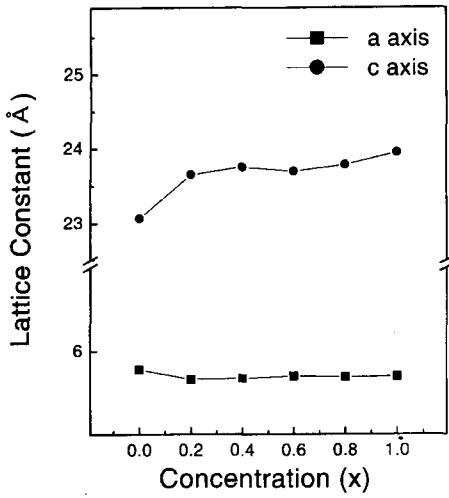


Fig. 3. Variation of the lattice constants with x in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

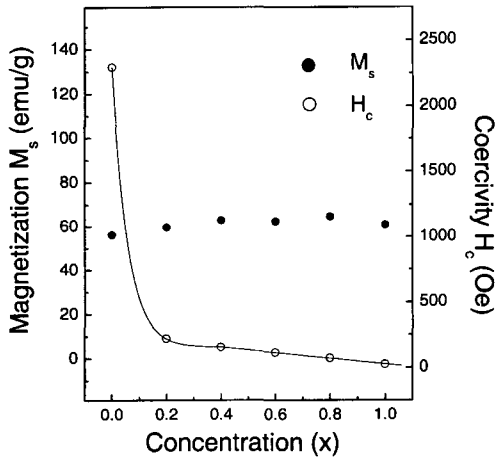


Fig. 4. Variation of the saturation magnetization and the coercivity with x in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ at room temperature.

이 보자력 감소에 더 큰 영향을 줄 수 있다.

VSM 측정결과를 이용하는 포화자화 접근법(Law of approach to saturation[9])에 의하여 구한 이방성상수(K_1)의 값은 $x = 0.0$ 은 $2.78 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 이지만 $x = 0.2$ 에서는 $2.34 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 로 감소하였으나 $x = 0.2 \sim 1.0$ 사이에서는 약 $2.40 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 으로 거의 일정하였다. 이것은 그림 4에서 보듯이 $x = 0.0 \sim 0.2$ 사이에서 보자력이 급격히 감소하는 결과와 일치하는 내용이다.

그림 5는 상온에서 측정한 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 의 Mössbauer 스펙트럼이다. 전체적으로 중첩된 육중선의 모양을 보이고 있어서 자기적으로 잘 정렬된 상태임을 알 수

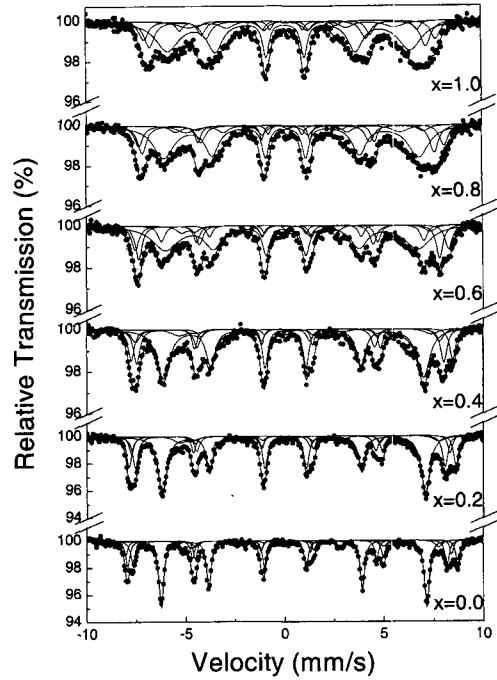


Fig. 5. Mössbauer spectra for $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ at room temperature.

있다. $x = 0.0$ 시료인 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 스펙트럼은 선행 연구 결과에서와 같이 5개의 자리에 의한 육중선이 중첩된 모양을 나타냈다. 그러나 치환량이 증가함에 따라 흡수선폭이 넓어짐을 알 수 있는데 이로부터 Co-Ti이 치환됨에 따라 Fe^{3+} 이온의 주위가 불안정해져 자기적 정렬이 무너지기 때문이라고 생각된다.

각각의 Mössbauer 변수들은 Lorentzian을 모함수로 하는 컴퓨터 fitting 프로그램을 이용하여 구하였다. 치환량의 증가에 따라 전반적으로 Mössbauer spectra의 흡수율이 감소하였고, 그림 6에서 보듯이 치환량이 증가함에 따라 전반적으로 자기장이 감소함을 알 수 있다. 이는 Fe^{3+} 이온($5 \mu_B$) 대신 치환하여 들어가는 반자성 이온인 Co^{2+} ($3 \mu_B$), Ti^{4+} ($0 \mu_B$)이 증가함에 따라 각 site 사이의 superexchange가 감소함을 의미한다. 특히, 2a site의 자기장이 현저하게 감소함이 관측되었는데 이것은 Ti이 12k 자리에 주로 치환되었음을 보여준다.

Ba 페라이트가 큰 일축이방성을 가지는 이유는 12k와 2b 자리의 Fe^{3+} 이온 때문이다[10]. Co-Ti은 주로 12k, 4f_{ii}와 2b 자리를 선호하여 치환되기 때문에 보자력 값이 급격히 감소함을 나타낸 그림 4의 결과와 일치하는 결과이다.

Table II. Variation of isomer shift (IS), and quadrupole splitting (QS) of 2a and 2b sites for BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ versus x at room temperature

		x = 0.0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.6	x = 0.8	x = 1.0
2a site	IS(mm/s)	0.211	0.216	0.245	0.232	0.300	0.295
	QS(mm/s)	-0.043	0.137	0.087	0.252	0.281	0.234
2b site	IS(mm/s)	0.187	0.138	0.154	0.101	0.045	-0.032
	QS(mm/s)	2.249	2.133	1.755	1.856	1.636	1.591

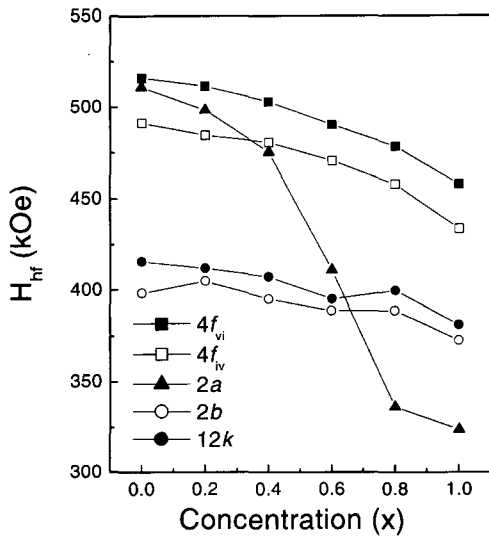


Fig. 6. Variation of magnetic hyperfine fields (H_{hf}) of each site for BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ versus x at room temperature.

Table II에 2a와 2b 자리의 이성질체 이동(IS) 값과 사중극자 분열(QS) 값을 나타내었다. 그림 1에서 보듯이 Ba 페라이트는 판상구조를 가지고 있는데 IS가 증가하면 Fe 주위의 전자의 밀도가 감소함을 의미하고, QS가 증가하면 비대칭성이 증가함을 의미한다. 그러므로 치환량이 증가함에 따라 2b 자리의 IS와 QS가 감소하였으므로 R 블럭의 c축 크기는 작아짐을 의미하고, 반대로 2a 자리의 IS와 QS가 증가하였으므로 S 블럭의 c축 크기는 커짐을 알 수 있다.

IV. 결 론

원소의 직접 합성법으로 Ba/Fe의 비율을 1/11로 제조한 BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉(0.0 ≤ x ≤ 1.0) 시료의 결정구조는 magnetoplumbite 구조임을 알 수 있었으며 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a는 거의 일정하였고 c는 증

가하였다.

BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉시료에서 치환량이 증가함에 따라 포화자화값은 약 60 emu/g 정도로 거의 변하지 않았으나 보자력은 x = 0.0와 x = 0.2사이에서 2297 kOe에서 220 kOe로 지수함수적으로 감소하고, 그 이상의 조성비에서는 서서히 선형적으로 감소함을 알아냈다.

상온에서 Mössbauer spectra의 분석 결과 Co-Ti는 12k, 4f_{vi}와 2b 자리를 선호함을 알 수 있었다. 또 Co-Ti의 치환량이 증가함에 따라 2b 자리의 이성질체 이동(IS) 값과 사중극자분열(QS)이 감소하므로 R 블럭의 c축 크기는 작아지고, 반대로 2a 자리의 IS와 QS가 증가하므로 S 블럭의 c축 크기는 커짐을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(1998-0150-D00111) 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] E. S. Murdock, R. F. Simons, and R. Davison, IEEE Trans. Magn. **28**, 3078 (1992).
- [2] X. Sui, and M. K. Kryder, Appl. Phys. Lett. **63**, 1582 (1993).
- [3] P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, J. Appl. Phys. **79**, 6388 (1996).
- [4] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. W. Li, and Y. K. Hong, IEEE Trans. **MAG-27**, 4654 (1991).
- [5] Z. Yang, H. X. Zeng, D. H. Han, J. Z. Liu, and S. L. Geng, J. Magn. Magn. Mater. **115**, 77 (1992).
- [6] T. Fujiwara, IEEE Trans. **MAG-23**, 3125 (1987).
- [7] Z. Yang, J. Z. Liu, D. Zheng, S. L. Geng, and Z. Y. Chen, IEEE Trans. **MAG-23**, 3131 (1987).
- [8] B. Sugg, H. Vincent, J. Magn. Magn. Mater. **139**, 364 (1992).
- [9] E. Czerlinsky, Ann. Physik, **V13**, 80 (1932)
- [10] X. Z. Zhou, A. H. Morrish, Z. Yang, and H. X. Zeng, J. Appl. Phys. **75**, 5556 (1994).

Crystallographic and Magnetic Properties of Co-Ti Doped Ba-Ferrite, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Kwang Pyo Chae, Woo Chun Lee, Jae Gwang Lee and Sung Ho Lee

Dept. of Applied Physics, Konkuk University, Chungbuk 380-701, Korea

Young Bae Lee

Dept. of Physics, Tonghae University, Tonghae 240-150, Korea

(Received 25 May 2000, in final form 10 July 2000)

Crystallographic and magnetic properties of the Co and Ti-doped $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) system have been investigated by means of x-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometer. The structure of the system was found to be the magnetoplumbite structure, and the lattice parameter a is nearly constant and c increase as the doped Co-Ti contents increasing. We found that the saturation magnetization nearly unchanged but the coercivity rapidly decreased between $x = 0.0$ and $x = 0.2$ with increasing x in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. From the Mössbauer spectra analysis Co-Ti ions prefer $12k$, $4f_{ii}$ and $2b$ sites.