≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 1, February 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.1.019

$Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$의 뫼스바우어 분광 연구

임정태 · 김진모 · 김철성*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2012년 1월 16일 받음, 2012년 2월 1일 최종수정본 받음, 2012년 2월 2일 게재확정)

$Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료는 직접합성법으로 제조하였으며, 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절기(x-ray diffractometer), 진동시료 자화율측정기(vibrating sample magnetometer)과 뫼스바우어 분광기(Mössbauer spectrometer)실험을 이용하여 연구하였다. $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료는 rhombohedral 결정구조로 공간그룹은 *R-3m*으로 결정되었다. 295 K에서 자화율 값은 28.6 emu/g을 가지며 페리자성 특성을 나타내고 있다. 시료의 뫼스바우어 분광 측정결과 4.2 K부터 620 K까지 6-sextet이 존재하였다. 이성질체 이동치의 값은 전 온도구간에서 Fe 이온은 모두 Fe^{3+}로 존재함을 알 수 있었고, zero velocity count(ZVC) 곡선을 통해 630 K를 퀴리온도를 결정하였다.

주제어 : Y-type Ba ferrite, 뫼스바우어 연구, hexa ferrite

I. 서 론

Y-type hexa ferrite는 MHz부터 수 GHz까지의 대역에서 안테나와 전파 흡수체 소재로 응용되는 고주파소자용 ferrite 소재로 활발하게 연구되고 있다[1-4]. 고주파 ferrite의 주파수 특성에 영향을 주는 투자율은 각각의 site에 위치하는 전이금속과 Fe의 site 점유도가 자기적 특성과 직접적으로 관련되어 있다. 그러므로 hexagonal 구조안에서 site 분포와 자기적 특성의 기원을 이해하는 것이 중요하다. Y-type hexa ferrite의 기본 구조는 스피넬 구조와 거의 동일한 S-block과 큰 양이온을 포함하는 T-block의 층으로 구성되어있다. 그 층은 c축을 중심으로 120도 회전하면서 3회 반복하여 나타난다[5]. Fe^{3+} 이온은 4개의 6배위 site($3b_{VI}$, $6c_{VI}$, $18h_{VI}$, $3a_{VI}$)와 2개의 4배위 site($6c_{IV}^*$, $6c_{IV}$)의 다른 격자 간 site로 되어있고, S-block내에는 $3b_{VI}$, $6c_{IV}$ site, T-block내에는 $6c_{VI}$, $3a_{VI}$, $6c_{IV}^*$ 있으며 S-T 사이에는 $18h_{VI}$가 있다[6]. 뫼스바우어 분광법은 각 site의 점유도와 Fe 이온의 초미세 분포와 같은 자기적 특성을 측정 할 수 있다. 이에 따라, 본 연구에서는 비자성이온의 치환에 따른 스핀 구조 변화와 이에 따른 투자율 증가를 목표로 직접합성법으로 단일상 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$을 제조하였으며, x-선 회절기, 진동시료형 자화율측정기(VSM), 그리고 뫼스바우어 분광기 측정을 이용하여 결정구조 및 자기적 특성을 연구하였다.

II. 실험방법

$Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$의 시료들은 직접합성법으로 제조하였다. 출발물질로 $BaCO_3$(99.98 %), CoO(99.99 %), MgO(99.999 %), In_2O_3(99.9995 %), Fe_2O_3(99.995 %)를 사용하였다. $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$의 이온 몰비는 $BaCo_3$: MgO : CoO : In_2O_3 : Fe_2O_3 = 1 : 0.25 : 0.75 : 0.06 : 2.94로 계산되었으며, 중량비로 무게를 잰 후 마노를 이용하여 1시간 동안 혼합 하였다. 혼합물을 1000 °C에서 10시간 동안 하소 후, 하소한 시료를 공기 중에서 2 °C/분으로 1100 °C까지 승온하여 10시간 동안 열처리를 한후 20 °C까지 노냉하였다. 제조된 단일상의 시료의 결정구조는 Cu-*K*α선에 의한 x-선 회절(λ = 1.5406 Å) 실험으로 확인하였으며, 거시적인 자기적 특성을 연구하기 위해 진동시료 자화율측정기로 295 K에서 10 kOe까지의 자기이력곡선을 측정하였다. 또한, 뫼스바우어 분광기를 이용해 미시적인 자기적 특성을 측정하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였고 뫼스바우어 스펙트럼 측정기에 사용되는 γ-선원은 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의 ^{57}Co 단일선원을 사용하였다. 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1에는 단일상으로 제조된 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료에 대하여 295 K에서 x-선(Cu-*K*α)회절 실험 결과를 밀러지수와 Bragg 포지션으로 나타내었다. Fullprof 분석프로그램을 이용하여 Rietveld 정련법으로 분석하였으며, 분석 시 피크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석하였다[7]. 결정구조는 공간그룹이 *R-3m*인 rhombohedral구조이며, 데이터의 신뢰도를 나타내는 분석구조 인자값(R_F)과 Bragg 인자(R_B) 값은 각각 5.33, 4.70 %으로 분석되었다. $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$

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

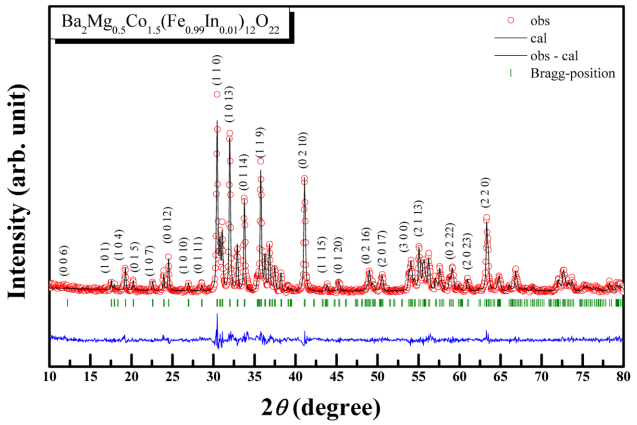

Fig. 1. (Color online) Refined x-ray diffraction patterns for $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ at room temperature.

시료의 격자상수는 각각 $a_0 = 5.9$ Å, $c_0 = 43.6$ Å이었다. Fe 이온보다 이온 반경이 큰 In 이온을 치환함에 따라 단위격자의 부피(V_u)가 1298.0 Å^{3}에서 1299.8 Å^{3}로 모조성인 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}Fe_{12}O_{22}$ 시료보다 V_u가 증가하였다.

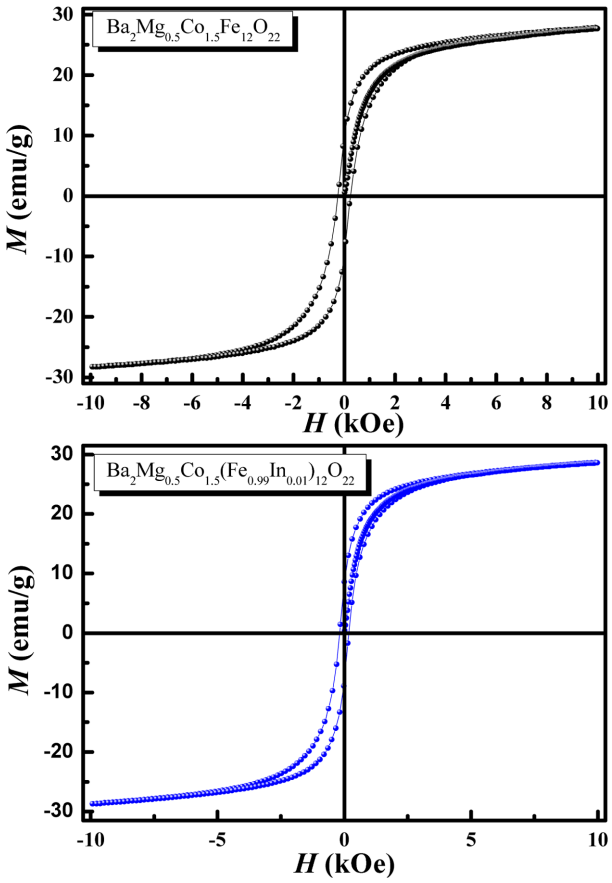

Fig. 2. (Color online) The magnetic hysteresis loops of $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}Fe_{12}O_{22}$ and $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ up to 10 kOe at 295 K.

Fig. 2는 295 K에서 10 kOe까지의 initial 곡선과 자기이력곡선을 보여준다. 자기이력곡선에서 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료는 페리자성의 거동을 보였으며, 295 K에서 포화자화 값(M_s)과 보자력(H_c)은 각각 $M_s = 28.6$ emu/g, $H_c = 190.7$ Oe로 측정되었다. 이러한 현상은 모조성에 비자성 이온인 In을 치환함에 따라 자성이온 간의 초교환 상호작용이 감소하여 H_c이 255.4 Oe에서 190.7 Oe로 감소한 것으로 해석되어진다. 반면에 M_s은 In 이온을 치환함에 따라 28.0 emu/g에서 28.6 emu/g으로 증가하였는데, 이는 비자성 이온인 In이 down spin-site인 $6c_{IV}^*$, $6c_{VI}$, $6c_{IV}$ 치환되어 포화자화 값이 증가한 것으로 판단된다.

Fe이온이 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 내의 미시적인 자기적 거동을 확인하기 위하여 뫼스바우어 분광실험을 이용하여 연구하였다. Fig. 3는 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료의 4.2 K부터 630 K까지의 다양한 온도구간에서 측정한 뫼스바우어 스펙트럼을 보여주고 있다. 실험에 의해 측정된 퀴리온도 이하의 각각의 스펙트럼은 $3b_{VI}$, $6c_{IV}^*$, $6c_{VI}$, $18h_{VI}$, $6c_{IV}$, $3a_{VI}$ Fe site에서 6개 공명흡수선(sextet)으로 측정되었으며, 그 분석결과를 Table I에 나타내었다. 이때 전 구간에 대한 이성질체 이동치(δ) 값들은 $\delta = 0.07$~0.37 mm/s 범위 값을

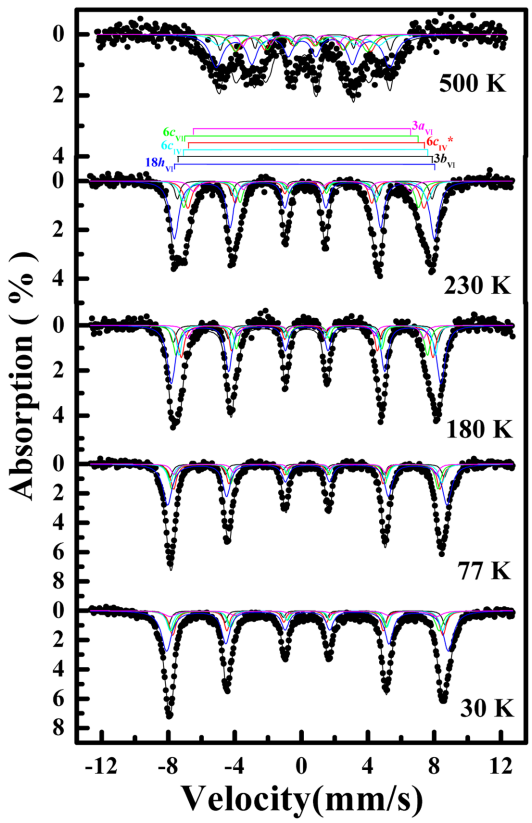

Fig. 3. (Color online) Mössbauer spectra of $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ at various temperatures.

Table I. Results of Mössbauer spectra for $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ at various temperatures

Site		T (K)				
		30	77	180	230	500
$3b_{VI}$	H_{hf} (kOe)	516.9	512.3	494.6	475.8	317.7
	δ (mm/s)	0.28	0.27	0.27	0.26	0.21
$6c_{IV}^*$	H_{hf} (kOe)	504.9	497.7	468.4	441.1	251.2
	δ (mm/s)	0.31	0.30	0.29	0.24	0.15
$6c_{VI}$	H_{hf} (kOe)	500.9	497.5	469.7	438.6	246.8
	δ (mm/s)	0.33	0.31	0.24	0.23	0.13
$18h_{VI}$	H_{hf} (kOe)	526.6	522.2	501.0	485.9	324.2
	δ (mm/s)	0.37	0.36	0.32	0.25	0.07
$6c_{IV}$	H_{hf} (kOe)	509.3	507.5	478.7	456.6	300.4
	δ (mm/s)	0.36	0.35	0.33	0.31	0.13
$3a_{VI}$	H_{hf} (kOe)	497.1	489.1	438.8	405.2	217.9
	δ (mm/s)	0.37	0.35	0.28	0.20	0.10

갖는 것으로부터 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료의 Fe 이온은 모두 Fe^{3+} 상태와 high spin으로 존재함을 알 수 있다. 표에서 분석한 바와 같이 모든 온도구간에서 6-sextet으로 분석되었으며, $18h_{VI}$ site의 초미세자기장(H_{hf})이 가장 큰 것으로 분석되었고, S-block안에 있는 $6c_{IV}$, $3b_{VI}$ site의 H_{hf}이 T-block 안에 부격자의 H_{hf}보다 크게 분석되었다[8-11]. 또한, $3b_{VI}$, $6c_{IV}^*$, $6c_{VI}$, $18h_{VI}$, $6c_{IV,}$ $3a_{VI}$ 부격자의 점유율은 각각 7.65, 16.50, 15.14, 41.16, 12.59, 6.97 %이었다. 온도가 증가할수록 모든 부격자의 H_{hf}은 감소되었는데, 이는 Fe 이온의 초교환 상호작용의 감소에 의한 것으로 판단된다[12-14].

짧은 시간동안 시료의 손상이 없이 정확한 퀴리온도를 결정하기 위해, Mössbauer thermal scan method를 사용하였다[15]. 6-sextet에서 zero velocity의 γ-ray counts는 흡수선이 존재하지 않아 일정한 값을 가지게 되지만, 상전이 동안 상자성의 스펙트럼에 해당되는 1-line에 의해 zero velocity의

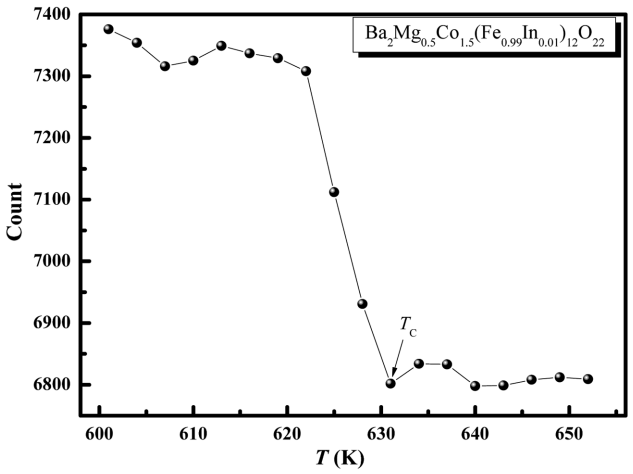

Fig. 4. Temperature dependence of zero velocity count (ZVC) of the 14.4 keV γ-ray for $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$.

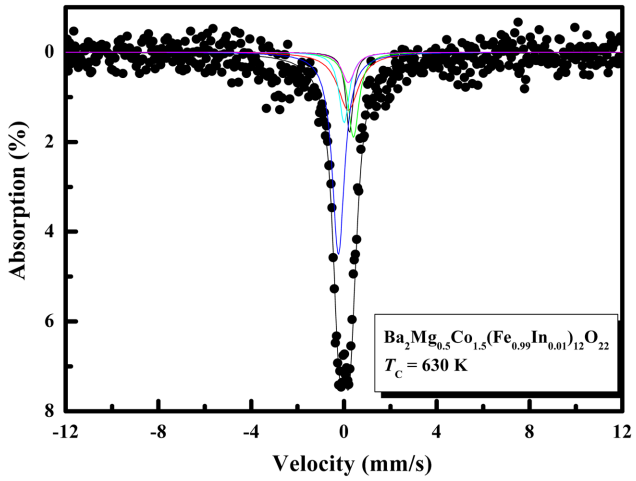

Fig. 5. (Color online) The Mössbauer spectra for $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ at Curie temperature, T_C = 630 K.

γ-ray counts는 급격한 변화를 보인 후 일정한 값을 가지게 된다. Fig. 4에서는 zero velocity의 상대적 γ-ray counts를 온도에 따른 counts/10 s로 나타내었다. 622 K까지 온도를 올리는 동안, 14.4 keV γ-ray의 zero velocity count(ZVC)는 7350/10 s를 유지하였다. ZVC 곡선의 기울기는 622 K 온도부터 급격하게 감소하였으며, 630 K부터는 매우 선형적인 곡선을 나타내어 630 K를 퀴리온도로 결정하였다.

Fig. 5는 퀴리온도에서 측정된 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료의 뫼스바우어 스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼은 상자성에 해당되는 1-line 형태로 분석되었으며, 6개의 Fe 부격자의 의해 6 set으로 구성되어졌다.

IV. 결 론

직접합성법으로 제조한 단일상의 $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ 시료는 페리자성의 거동을 보였으며, 이성질체 이동치로부터 Fe^{3+}임을 알 수 있었다. 부격자 중 $18h_{VI}$ site의 H_{hf}이 가장 큰 값을 가졌고, S- 및 T-block의 다른 내부 구조로 인해 S-block안에 있는 $6c_{VI}$, $3b_{VI}$ site의 H_{hf}이 T-block안에 부격자의 H_{hf}보다 크게 분석되었다. ZVC 곡선을 통해 630 K를 퀴리온도로 결정하였으며, 630 K에서 뫼스바우어 스펙트럼을 분석한 결과 1-line 6 set으로 분석되었다. 비자성이온인 In이 치환함에 따라 초교환 상호작용의 감소로 H_c가 감소되었으며, M_s의 증가는 down spin-site인 $6c_{IV}^*$, $6c_{VI}$, $6c_{IV}$에 In 이온이 치환되어 증가 한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문의 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원

으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(2011-0000323).

참고문헌

[1] B. W. Li, Y. Shen, Z. X. Yue, and C. W. Nan, Appl. Phys. Lett. **89**, 132504 (2006).
[2] J. W. Wang, A. L. Geiler, V. G. Harris, and C. Vittoria, J. Appl. Phys. **107**, 09A515 (2010).
[3] Y. Bai, J. Zhou, Z. Yue, Z. Gui, and L. Li, J. Appl. Phys. **98**, 063901 (2005).
[4] H. J. Kwon, J. Y. Shin, and J. H. Oh, J. Appl. Phys. **75**, 6109 (1994).
[5] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **94**, 137201 (2005).
[6] A. Collomb, J. Muller, and T. Fournier, Mater. Res. Bull. **28**, 621 (1993).
[7] J. Rodrguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
[8] H. B. Lee, Y. S. Song, J. H. Chung, S. H. Chun, Y. S. Chai, K. H. Kim, M. Reehuis, K. Prokes, and S. Matas, Phys. Rev. B **83**, 144425 (2011).
[9] G. Albanese, A. Deriu, F. Licci, and S. Rinaldi, IEEE Trans. Magn. **14**, 5 (1978).
[10] T. Siegrist and T. A. Vanderah, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 1483 (2003).
[11] I. Orlov, L. Palatinus, A. Arakcheeva and G. Chapuis, Acta Cryst. **B63**, 703 (2007).
[12] A. Collomb, M. A. Hadj Farhat, and J. C. Joubert, Mater. Res. Bull. **24**, 453 (1989).
[13] 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).
[14] Z. W. Li, L. Guoqing, N.-L. Di, Z.-H. Cheng, and C. K. Ong, Phys. Rev. B **72**, 104420 (2005).
[15] S. Y. An, I.-B. Shim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **91**, 8465 (2002).

Investigation of Mössbauer Spectra of $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$

Jung Tae Lim, Chin Mo Kim, and Chul Sung Kim*
Department of physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 January 2012, Received in final form 1 February 2012, Accepted 2 February 2012)

$Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ was prepared by the conventional solid-state reaction method, and studied by x-ray diffractometer, vibrating sample magnetometer, and Mössbauer spectrometer. The crystal structure was determined to be a single-phased rhombohedral with space group *R*-3*m*. Magnetization value were M_s = 28.6 emu/g at 295 K. The hysteresis loops indicate that all the samples are ferrimagnetic behaviors. Mössbauer spectra of $Ba_2Mg_{0.5}Co_{1.5}(Fe_{0.99}In_{0.01})_{12}O_{22}$ have been 6-sextet taken at various temperatures ranging from 4.2 to 620 K. Based on the isomer shift (δ) values of all samples, the charge states were found to be Fe^{3+} state at all temperatures, the Curie temperature was determined to be 630 K by the ZVC curve.

Keywords : Y-type Ba ferrite, Mössbauer spectroscopy, hexa ferrite