

# Mn-Zn 웨라이트의 자기공명 특성연구

김 정 렬

한국인삼연초연구소 분석센터

박명희 · 박윤창

성균관대학교 화학과

(1992년 4월 13일 받음, 1992년 5월 18일 최종 수정본 받음)

조성이  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트( $x=0.75, 0.52$ )를 pusher type 연속 전기로를 이용하여 질소 분위기하에서 1360 °C 로 3시간 동안 소결하여 얻어냈다. 본 연구에서는 스피넬 구조인 Mn-Zn 웨라이트의 FMR(Ferrimagnetic Resonance) 스펙트럼 특징과 초기투자율과의 상관성을 조사하고자 EPR X-band 스펙트로미터를 이용 9.50 GHz의 microwave frequency에서 FMR 실험을 수행하였다. FMR 공명흡수선은 주 자기공명 흡수선외에 낮은 자기장에서 약한 subsidiary 공명흡수선을 나타내는데 온도변화에 따른 주 자기공명 흡수선과 subsidiary 공명흡수선(제2, 제3 공명흡수선)의 세기, 공명선폭,  $g$ 값 등의 온도 의존성을 연구함으로써 제2 공명흡수선이 나타나는 원인을 분석하였으며, 자기공명 흡수선의  $g$ 값, 자기공명선 세기, 그리고 공명선폭과 초기투자율의 상관성을 연구하였다. 실험 결과 주 자기공명 흡수선의  $g$ 값, 자기공명선 세기, 공명선폭은 초기투자율 값과 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

## I. 서 론

강자성체공명(Ferromagnetic Resonance, FMR)의 이론은 1935년 Landau와 Lifshitz[1]에 의하여 처음으로 제시되었으며, 1945년 Griffiths[2]가 마이크로파 진동수에서 FMR을 관찰한 후 꾸준히 연구가 이루어져 왔다[3-10]. 이들 결과들을 살펴보면 다결정 웨라이트가 단결정 웨라이트보다 자기공명선폭이 큰데 이러한 이유는 1) 자기이방성(magnetic anisotropy)과 표면의 자기소거[11], 2) 와전류(eddy current), 불균일 자기소거 그리고 표면의 pit[12,13], 3) 웨라이트내에 존재하는 기공 및 결함[14], spin wave 모드의 섭동[15]등으로 알려져있다. 또한 그동안의 웨라이트에 대한 FMR 연구는  $g$ 값의 변화, 공명선폭에 관한 연구가 주로 이루어졌으나 웨라이트는 만드는 방법에 따라서도 그 특성에 상당한 차이가 있어 결과를 비교 연구 하는데는 상당히 어려운 점이 따르고 있다. 또한 불순물을 웨라이트에 혼입시키면 불순물의 종류에 따라 투자율이 증가하는 것이 있는 반면에 오히려 감소하는 것도 있다. 따라서 본 실험에

서는 똑같은 제조 방법으로 투자율이 높은 Mn-Zn 웨라이트와 투자율이 낮은 Mn-Zn 웨라이트를 만들어 온도에 따른 FMR 특성을 투자율과 비교 연구하였다.

## II. 이 론

자성재료가 자기소거되어있고 또한 정자기장(static magnetic field)에 놓여 있지 않고 단지 주파수  $f$ 에서 변화하는 자기장에 있다고 생각하면 초기투자율은 진동수가 증가할수록 자구벽의 변화 즉 이동과 자화의 회전으로 인하여 소멸된다. 이러한 현상은 웨라이트에서 일반적으로 일어나는 현상이다. 자성재료에 정자기장을 걸어주게 되면 자기적 공명효과 때문에 자기적 활성을 나타낼 수 있다.

### 1. 공명에서의 특징

자성체를 교류자계  $H = H_0 e^{i\omega t}$ 에서 자화시킬 때 손실이 있으면 인덕턴스 변화로  $B$ 의 변화가 방해받지 투자율이 떨어질 뿐 아니라  $B$ 가  $H$ 의 변화를 따라가지 못하여 위상이 늦어지게 된다. 이 위상이 늦어지는 것을  $\delta$ 라고

하면  $B=B_0e^{i(\omega t - \delta)}$ 이 되기 때문에 이경우의 투자율은 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{-i\delta} = \frac{B_0}{H_0} \cos\delta - i \frac{B_0}{H_0} \sin\delta \quad (1)$$

실수부분과 허수부분의 각각을  $\mu'$ 와  $\mu''$ 라 하면 투자율은 다음과 같다.

$$\mu = \mu' - i\mu'' \quad (2)$$

$$\mu' = \frac{B_0}{H_0} \cos\delta \quad (3)$$

$$\mu'' = \frac{B_0}{H_0} \sin\delta \quad (4)$$

$\mu'$ 은  $H$ 와 같은 위상에 있는  $B$ 의 성분을 나타낸 것이기 때문에 일반적 의미의 투자율에 해당하므로, 손실이 없을 경우  $\mu = \mu'$ 가 된다.  $\mu''$ 은  $H$ 와 위상이  $90^\circ$  늦은  $B$ 의 성분을 나타낸 것이다.  $\mu'$ 와  $\mu''$ 에 대한 곡선이 공명현상의 특징적인 모양을 나타내 주며, 이 공명현상의 특징을 살펴보면 1)공명 자기장  $H_r$ , 2)공명선폭  $\Delta H$ 가 된다.

1) 공명 자기장  $H_r$ 은  $\mu'$ 의 최대값에 해당하며 시료가 타원체인 경우 Kittel[16] 식에 의하여 표시하면 다음과 같다.

$$\omega = \gamma\mu_0 \{ [H_r - (N_x - N_y)M_s] [H_r - (N_x - N_z)M_s] \}^{1/2} \quad (5)$$

$N_x, N_y, N_z$ 는 시료가 타원체일 때  $O_x, O_y, O_z$ 방향의 자기소거 인자이다. 만일 타원체가 회전 타원체라면  $N_x = N_y = N_z$  로써 공명조건은 다음과 같다.

$$\omega = \gamma\mu_0 [H_r - (N_x - N_z)M_s] \quad (6)$$

구슬같은 구(sphere)로 되어 있을 경우,  $N_x = N_y = N_z = N_{\text{sphere}} = 1/3$  으로서 공명조건은 아래와 같다.

$$\omega = \gamma\mu_0 H \quad (7)$$

2) 공명선폭  $\Delta H$ 는 자기장에 대한  $\mu''$ 곡선의 중간높이 폭  $\mu''_{\text{max}}/2$ 에서의 공명선폭이다. 사실 유효 자기회전인자  $g_{\text{eff}}$ 는 시료의 조성이 단지 S-자기 이온들 예를들면  $\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$  등으로 구성되어 있다면 자유전자 조건에 대한 값( $g_{\text{eff}}=2$ )에 근사치를 가진다. 그러나 비록 S-자기 이온이라 할지라도 내부 자기장 때문에 주파수에 따라 유효 자기회전인자는  $g_{\text{eff}}=2$ 값으로부터 약간의 차가 나타난다. 그래서 Okamura 등 [17]은 다음과 같이 식(7)

을 대신해 제안하였다.

$$\omega = \gamma\mu_0 (H_r + H_i) \quad (8)$$

Schlomann[18]은 아래 식으로서  $H_r$ 를 나타냈다.

$$H_r = -1/2(K_1/\mu_0 M_s) + 1/3pM_s \quad (9)$$

$K_1$ : 결정자기 이방성상수

$p$ : 시료의 기공도

## 2. 마이크로파 전력에서 자기 손실

자기장  $H$ 가 주어졌을 경우 유효선폭(effective linewidth)  $H_{\text{eff}}$ 는 Lorentzian 식으로부터 출발하여 정의될 수 있는데 이는 다음과 같다.

$$\Delta H_{\text{eff}} = 2M_s \text{Im}(1/\chi_L) \quad (10)$$

$\text{Im}(1/\chi_L)$ :  $1/\chi_L$ 의 허수부분

실험적으로  $H_{\text{eff}}$ 는 자기장  $H$ 에 독립적이다. 특히, 물질 을 포화시키는 공명 자기장으로부터 먼 자기장에서는 더욱 독립적이다. 이러한 사실은 Patton[19] 과 Vrehan [20]에 의해 이미 확인되었다. 반대로 공명 자기장 부근에서는 선폭  $H$ 는 넓어지는데 이에 관한 연구에 대해서는 Schlomann[21]이 많은 연구를 수행하여  $H$ 가 넓어지는 이유를 다음과 같은 식으로 제시했다.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_a + \Delta H_p \quad (11)$$

$\Delta H_{\text{int}}$ : Intrinsic linewidth

$\Delta H_a$ : 결정자기이방성에 기인한 선폭 넓어짐

$\Delta H_p$ : 기공도에 기인한 선폭 넓어짐

Schlomann은 포화자화가 결정자기이방성에 비하여 매우 클때(microwave ferrite 경우), 다결정체 경우의 선폭 넓어짐을 다음과 같이 표현한다.

$$\begin{aligned} \Delta H_a &= \frac{8\pi/3}{21} \left( \frac{K_1}{\mu_0 M_s} \right)^2 G(\alpha) \\ &= \frac{2.07}{M_s} \left( \frac{K_1}{\mu_0 M_s} \right)^2 G(\alpha) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\alpha = \omega/\omega_M \quad \omega_M = \gamma\mu_0 M_s$$

$$\Delta H_p = \beta_p M_s \quad (13)$$

$$\beta_p = 8\pi/3 = 1.47 \text{ (자기적으로 포화된 경우)}$$

작은 값의 선폭  $\Delta H_{\text{eff}}$ 는 낮은 자기손실을 얻기 위해 요구되는 조건이다. 실제 자기이온으로 매우 낮은 이완

(relaxation)을 나타내는  $Fe^{3+}$ 이온에 의하여 비교적 낮은 값의  $\Delta H_{eff}$ 를 얻을 수 있다.  $Fe^{3+}$  이온은 전자 배열이 최외각 전자 3d가 반이 채워져 있어 5개의 전자 스핀이 있으나 궤도 모멘트가 없어 spin-orbit 상호작용이 없다. 자기 이온으로서 단지  $Fe^{3+}$  이온을 내포하는 페라이트, 예를 들면 yttrium-iron-garnet( $Y_3Fe_5O_{12}$ ), lithium ferrite( $Li_{1/2}Fe_{5/2}O_4$ )는 비교적 매우 낮은  $\Delta H_{eff}$ (약 0.3 kA/m)를 나타낸다. (11)식에 따르면 낮은 값의  $\Delta H$ 는  $\Delta H_{eff}$ 가 낮을 때 얻어질 수 있으며, 기공도를 낮추어 주므로써 역시 작은 값의  $\Delta H$ 를 얻을 수 있으나 이는 기술적으로 어려운 문제이기 때문에 일반적으로 결정자기 이방성 값을 작게 조절한다.

### III. 실험 및 방법

원료로는 금속 산화물  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$  또는  $MnCO_3$ ,  $ZnO$ 을 원하는 농도로 조절 혼합하여 아세톤하에서 20시간 불밀을 실시한 후 질소가스로 아세톤을 증발시키고 105 °C 에서 1시간 동안 건조시킨 후 40 mesh sieve로 sieving 하여 공기 분위기하에서 1000 °C로 3시간 소성하였다. 이 소성된 분말에 1.5%(wt./wt.)가 되게 binder(Polyvinyl alcohol/Polyethylene glycol, 50/50wt./wt.)를 첨가하여 외경 22.7 mm, 내경 19 mm, 높이 7 mm 또는 외경 15 mm, 내경 8 mm, 높이 5 mm의 금형을 이용하여 수직 제어식 유압 프레스로 1200 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 환(toroid)형태의 성형물을 만들어 pusher type 연속분위기 전기로를 사용 1360 °C 에서 3시간 소결하였다.

소결시 분위기는 질소 분위기였으며 열처리(annealing) 과정에는 Zn의 손실을 억제하기 위하여 산소 농도를 1000 ppm-100 ppm으로 하였고 또한 열 쇼크를 방지하기 위해 시간당 200 °C 이하로 서서히 냉각하였다. 소결된 시편의 스피넬 구조를 분석하기 위하여 CuK $\alpha$ , Ni filter를 써서 30 kV, 20 mA하에서 주사속도를 4 deg/min, 주사범위는  $2\theta = 5-70^\circ$  에서 X-선 회절 분석을 하였다. 사용한 기기는 Phillips사의 PW/710 모델의 X-선 회절 분석 장치이다.

초기투자율은 Hewlett-Packard사의 모델 4261A LCR측정기를 이용 1 kHz에서 측정하였으며 측정된 inductance 값으로부터 계산하였다. 소결된 Mn-Zn 페라이트의 초기투자율, 온도에 따른 자기공명 스펙트럼(FMR)의 변화를 연구하기 위하여 Bruker사 ER 031 X-band 스펙트로미터를 사용하여 FMR spectrum을 얻

어냈으며, 시료는 Bond법[22]을 이용 구슬 모양의 구를 만들어 측정하였고 g값의 결정은 시료와 함께 미량의 DPPH( $g=2.0036$ )를 넣어 DPPH의 g값을 기준으로 하였다. 또한 FMR 세기는 S.S.Eaton과 G.R.Eaton[23]이 제시한 다음식을 이용하여 나타냈다.

$$I = \frac{(\text{signal height}) \times (\text{signal width})^2}{(\text{gain}) \times (\text{sample weight}) \times (\text{modulation amplitude}) \times (\text{power})^2}$$

77 K에서의 FMR 스펙트럼은 액체질소를 finger dewer에 넣고 이 dewer안에 시료튜브를 넣어 얻어냈으며, 77 K와 473 K 사이에서의 온도변화에 따르는 FMR 스펙트럼은 ER 4111VT Variable Temperature Unit를 사용하여 얻었다. 또한 측정하는 동안 건조한 질소 기체를 cavity 안으로 불어 넣어 공기로부터 불이 응축되는 것을 억제시켰다.

### IV. 실험결과 및 고찰

$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  페라이트는 99.9% 이상의  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $MnCO_3$  및  $ZnO$ 를 혼합하여 실험에서 제시한 방법으로 소성한후 pusher type 연속 전기로에서 1360 °C 온도로 3시간 소결하여 얻었다. 소결된 시료의 초기투자율은 Mn 조성이  $x=0.75$ 인 페라이트는 2000이었으며  $x=0.52$ 인 Mn-Zn 페라이트 경우는 7000으로 분석되었다. 두 시료의 온도의존성은 Fig.1에 제시하였다. FMR 실험을 위하여  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  페라이트를 직경이 0.05 cm인 구슬 모양의 구를 만들어 실온에서 이들 시료에 대한

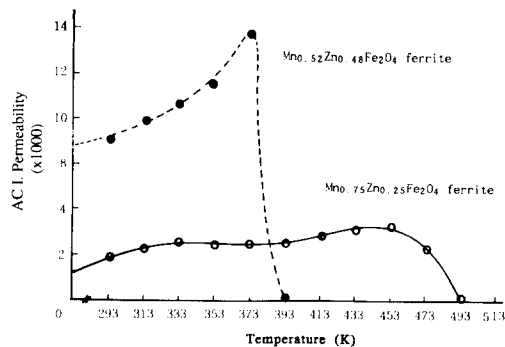


Fig. 1. Initial permeability  $\mu_i$  as a function of temperature for mixed Mn-Zn ferrites with spinel structure. (freq. : 10 kHz)

FMR 스펙트럼을 Bruker ER031 X-band 스펙트로미

Table I. The g-values and resonance linewidths( $\Delta H$ ) observed in polycrystalline ferrite spheres.

Ferrites	sphere diam.	0.05 cm	sphere diam.	0.1 cm
	( $\Delta H$ )(gauss)	g-value	( $\Delta H$ )(gauss)	g-value
$Mn_{0.52}Zn_{0.48}$	173	2.12	173	2.10
$Mn_{0.75}Zn_{0.25}$	303	2.28	251	2.24

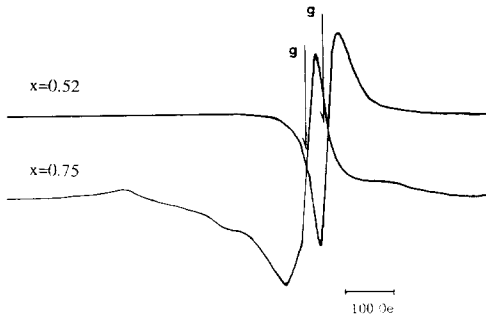


Fig.2. Ferrimagnetic resonance spectra for  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites at room temperature(298 K).

터를 사용하여 9.50 GHz의 마이크로파 영역에서 측정하여 얻었다(Fig.2).

Fig.2를 보면  $x=0.75(\mu=2000)$  조성의 Mn-Zn 웨라이트는 2961 Oe에서 자기공명 흡수를 일으키며 1190 Oe와 2326 Oe에서 각각 약한 자기공명 흡수 현상을 보여주고 있다. 한편 Mn 농도 조성이  $x=0.52(\mu=7000)$ 인 Mn-Zn 웨라이트는 3182 Oe의 자기장에서 강한 자기공명 흡수선을 나타낸다. 그러나 Venkatarami 와 Srivastava[24]의 FMR 연구 결과에서는 고투자율의 Mn-Zn 웨라이트 경우는 2차 공명 흡수선이 아주 낮은 자기장에서 관찰되었으며, 저투자율의 Mn-Zn 웨라이트는 주 자기공명 흡수선의 바로 앞에서 2차 공명 흡수가 일어나는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 상반되는 결과로 고투자율의 Mn-Zn 웨라이트에서는 2차 공명 흡수선이 주 공명 흡수선 바로 앞에서 관찰되었으며 저투자율의 Mn-Zn 웨라이트 경우에는 낮은 자기장 영역에서 2개의 약한 공명흡수 현상을 보였다. Table I. 에 자기공명 스펙트럼으로부터 계산한 g값과 공명 흡수선폭( $\Delta H$ )을 제시 하였다.

$x=0.75$ 인 경우 직경이 0.05 cm 및 0.1 cm 시료에 대한 g값은 각각 2.28 과 2.24로 분석 되었으며 공명선폭  $\Delta H$ 는 303 Oe와 251 Oe이다. 반면  $x=0.52$ 인 Mn-

Zn 웨라이트는 직경이 0.05 cm인 경우 g값과 공명선폭  $\Delta H$ 가 2.12 및 173 Oe이고 0.1 cm 구형 시료인 경우 각각 2.10 및 173 Oe로 저투자율의 Mn-Zn 웨라이트가 고투자율의 Mn-Zn 웨라이트에 비하여 공명선폭이 크며 g값은 비슷한 분석치를 나타낸다. 한편 조성이  $x=0.75$  및 0.52인  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트의 FMR 스펙트라로부터 얻어진 g값은 Yager 등[25]이 다결정의 Mn-Zn 웨라이트의 FMR 연구로부터 얻어진 값( $Mn_{0.52}Zn_{0.48}$ ;  $g=2.01, \Delta H=550$  Oe,  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}$ ;  $g=2.07, H=1675$  Oe)보다 다소 큰 값으로 나타났으나 Powar와 Karekar [26]의 설명에 의하면 Mn의 조성비가 큰 경우 자화값은 Neel의 2개의 부격자 모델[27]에 근거하여 계산한 이론치보다 실험치가 작은 값을 보이는데 실험치가 작게 나타나는 원인을 Yafet-Kittel의 3개 부격자 모델[28]을 근거로 자화 현상을 설명함으로써 실험치와 이론치가 일치하는 결과를 얻어냈으며 g값이 크게 나타나는 이유를 만족스럽게 밝혀주었다.

$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트에 대한 FMR 스펙트라로부터 계산한 g값을 보면 Powar와 Karekar의 실험 결과와 일치하는 값을 나타낸다. 자기장에 따른 FMR 연구에서 나타난 주 자기공명 흡수선은 균일 세차운동 모드의 공명에서 오는 것이며 낮은 자기장에서 일어나는 약한 자기공명 흡수 현상은 Tannenwald[29]은 외부 자기장의 방향과 자화 벡터가 서로 불완전한 배열을 하므로써 나타난다고 보고하였으며 Venkatarami와 Srivastava[24]는 단결정의 웨라이트인 경우 bulk의 자화 방향은 [111] 방향인데 비하여 [100] 방향으로 배열된  $Fe^{2+}$  이온의 국부적으로 양자화된 스핀들이 rf power를 흡수하여 낮은 자기장에서 2차 공명현상을 일으킨다고 보고하였다.

특히 Venkatarami와 Srivastava는 근접한 이웃에 산소공석이 존재할 경우  $Fe^{2+}$  이온은 Madelung's 에너지면을 생각하면 산소공석과 상호작용을 할 것이며 이때  $Fe^{2+}$  이온에 의하여 나타나는 국부적 결정 자기장은  $C_4$  대칭이며  $C_4$  대칭성은 전자배열을 이중첩 궤도 바닥상태(doublet orbital ground state)를 갖게한다. 그러나 산

Table II. The g-values and ferrimagnetic resonance linewidths( $\Delta H$ ) of  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite as a function of temperature.

Temperature (K)	$Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$			$Mn_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$		
	g-value	$\Delta H$	Intensity	g-value	$\Delta H$	Intensity
83	2.29	325	173	2.35	682	565
103	2.25	346	217	2.33	758	690
123	2.24	346	216	2.30	758	748
143				2.29	747	747
153	2.22	422	321			
163				2.28	725	737
173	2.19	390	289	2.28	714	722
193	2.27	336	218	2.27	682	682
203				2.27	650	613
213	2.12	314	190	2.26	628	592
233	2.14	249	122	2.26	606	563
253	2.13	195	74	2.27	368	211
263				2.27	325	166
273	2.13	173	59			
283				2.28	303	147
293	2.12	162	56			
303	2.11	184	65	2.27	292	137
323	2.10	195	81	2.26	271	116
333				2.27	249	95
353	2.05	184	72	2.26	206	63
373	2.01	108	35	2.26	184	51
383				2.25	184	51
403				2.23	195	62
423				2.19	238	104
453				1.10	249	132
473				1.99	173	37
483				2.00	238	18

소공석이 없을 경우에는 결정 자기장은 singlet orbital ground state 배열을 가지는 약한 trigonal( $D_{3h}$ )를 나타내는 cubic( $O_h$ )이라고 보고한 바 있다.

Tannenwald와 Zeiger[30]는 Mn-Zn 페라이트에서  $Fe^{2+}$  이온들이 편재화된 상태에 있으며,  $Fe^{2+}$  자리에 편재화된 스핀들이  $Fe^{2+}$  이온의 국부적 자기이방성 자기장을 따라 양자화됨으로써 전체가 작은 자기이방성을 나타내게 되며 rf power를 흡수하여 2차 공명현상이 나타난다고 보고함으로써 역시  $Fe^{2+}$  이온의 존재에 의한 것으로 주장하였다. 또한 Geschwind와 Clogston[15]는 스핀과의 섭동 때문에 나타나는 것으로 설명하였으나 아직 확실한 메카니즘은 밝혀지지 않은 실정에 있어 낮은 자기장에서

서 나타나는 2차 공명 흡수선의 원인을 밝혀 보고자  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  페라이트의 주 자기공명 흡수선과 낮은 자기장에서 일어나는 약한 subsidiary 공명 흡수선의 온도 의존성을 83 K- 483 K의 온도 범위에 걸쳐 직경이 0.05 cm인 구를 만들어 FMR 실험을 수행하여 주 자기공명 흡수선과 subsidiary 공명 흡수선의 변화를 조사하였다. 각 온도에서 얻어진 FMR 스펙트럼은 Fig.3,4과 같다.

Fig.3과 Fig.4에서 고투자율 Mn-Zn 페라이트와 저투자율 Mn-Zn 페라이트의 FMR 스펙트라 간에는 차이점이 있음을 발견할 수 있다. Fig.3의 고투자율 시료의 FMR 스펙트럼을 보면 낮은 자기장에서 일어나는 약한

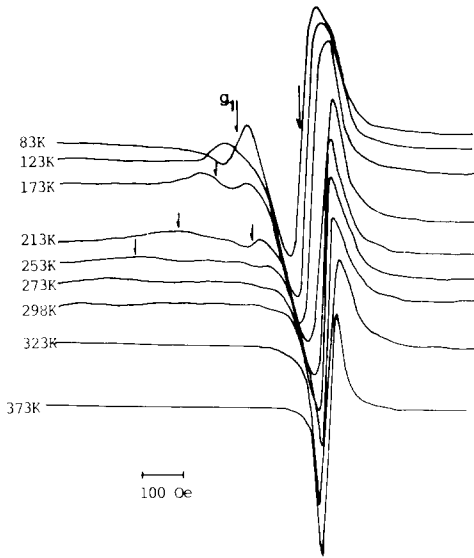


Fig. 3. Ferrimagnetic resonance spectra as a function of temperature for  $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$  ferrite.

subsidiary 자기공명 흡수선(제2, 제3의 자기공명 흡수선)이 273 K의 스펙트럼에서 관찰되며 온도가 지온으로 내려감에 따라 점점 세기가 커지고 제2, 제3의 공명 흡수선 사이의 폭이 차차 줄어들어 83 K에서는 하나의 자기공명 흡수선으로 합쳐져 나타난다. 273 K에서 373 K

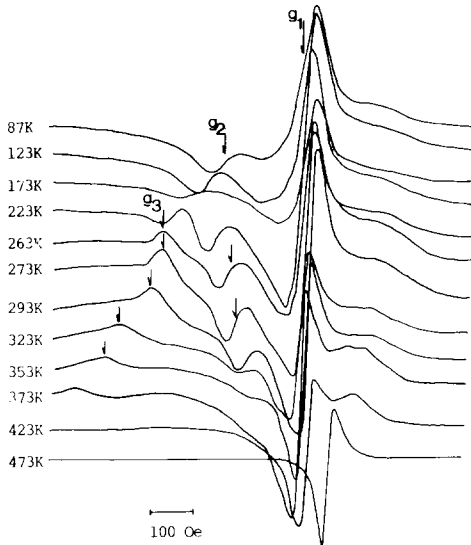


Fig. 4. Ferrimagnetic resonance spectra as a function of temperature for  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$  ferrite.

로 온도가 증가할수록 제2, 제3의 공명 흡수선은 점점 사라지며 373 K에서는 등방성의 주 자기공명 흡수선만이 나타나는 현상을 보인다. 반면 Fig.4의 저투자율의 시료인 경우에는 낮은 자기장에서 일어나는 약한 제2, 제3의 subsidiary 공명 흡수선은 고투자율의 웨라이트에서와 같이 온도에 따라서 점점 세기가 강해지다 약해지며 87 K에서는 하나의 subsidiary 공명 흡수선만이 나타나며 온도를 Curie 온도로 증가시키에 따라 낮은 자기장으로 이동하여 Curie 온도인 473 K에서는 등방성의 주 자기공명 흡수선만 존재하게 된다.

즉 온도가 증가하여 Curie 온도에 이르면 제2, 제3의 subsidiary 공명 흡수선이 없어지고 등방성인 g값을 보이는 것은 Mn-Zn 웨라이트의 스피넬 구조가 cubic임을 보여준다.

온도 변화에 따라 두 시료의 FMR 스펙트라로부터 계산한 g값, 자기공명 흡수선폭  $\Delta H$  그리고 세기를 Table II에 제시하였다.

Table II로 부터 고투자율( $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$ ) 웨라이트 경우 g값의 온도 의존성을 살펴보면 온도가 83 K에서 373 K로 변함에 따라서 주 자기공명 흡수선의 g값은 2.29에서 2.01로 감소 경향을 그리고  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ 는  $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$ 와 비슷한 경향을 보여 주었으나 주 공명 흡수선의 g값은 온도가 83 K와 363 K 범위에서는 거의 일정한 값을 유지하다가 온도가  $T_c$  온도로 접근할수록 급격히 감소되는 현상을 갖는다.

x가 0.52와 0.75인  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트의 g값은 고온으로 갈수록  $g=2.0$ 의 값을 나타내 주는데 이러한 값을 나타내는 원인은 고온에서 웨라이트내에는  $Fe^{2+}$  이온이 존재하지 않고 단지 사면체 자리인 A-자리와 팔면체 자리인 B-자리에 케도 각모멘트가 영인 S-state의  $Fe^{3+}$  이온과  $Mn^{2+}$  이온만이 존재하기 때문에  $g=2.0$ 의 값을 나타낸다고 볼 수 있다.

Fig.5은  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트의 온도 변화에 따른 자기공명선폭의 값을 나타낸 것이다.  $x=0.52$ 인 고투자율의 웨라이트가  $x=0.75$ 인 저투자율 웨라이트에 비하여 자기공명선폭이 좁다는 사실을 알 수 있고 두 시료 모두 온도에 따라 자기공명선폭이 두 영역에서 최대값을 나타냄을 확인할 수 있었다. Mn 농도가 0.52인 웨라이트 경우 153 K( $\Delta H=278$  Oe) 와 323 K( $\Delta H=195$  Oe) 온도 영역에서 최대치를 보이며 x가 0.75인 저투자율의 웨라이트인 경우는 123 K( $\Delta H=758$  Oe) 그리고 453 K( $\Delta H=249$  Oe)에서 각각 최대 자기공명선폭을 나타냈다.

자기공명선폭의 온도에 따른 변화에서 관찰된 두 온도

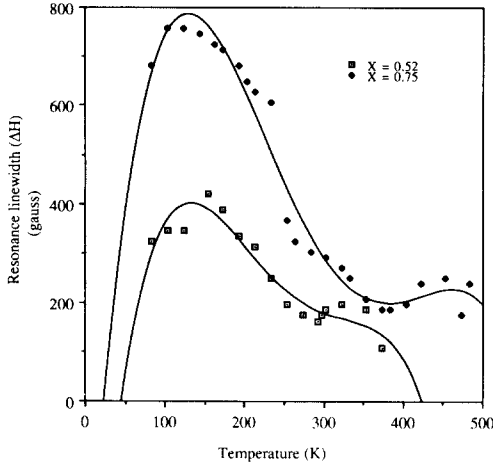


Fig. 5. Temperature dependence of the FMR linewidth( $\Delta H$ ) in  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite.

영역과 초기투자율의 온도 의존성 실험에서 관찰된 두 피크의 위치가 일치함을 보이는데  $T_c$  온도 근처에서의 최대치는 결정자기이방성이 영의값을 가지므로 최대값을 보이며 2차 최대치는 결정자기 이방성의 보상점에서 나타나는 것으로 볼 수 있다. 아울러 저온 측 153 K 및 123 K에서 두 페라이트는 높은 값의 초기투자율을 나타

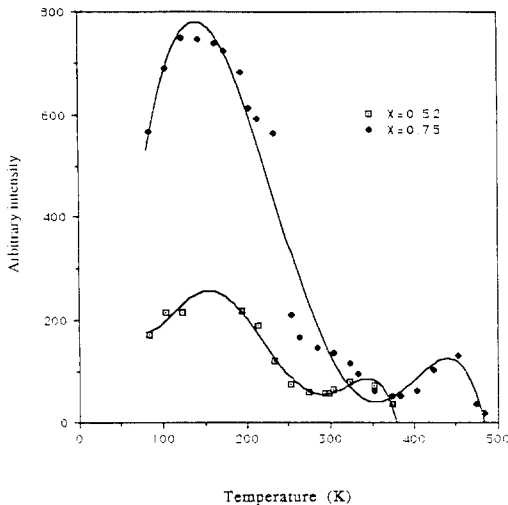


Fig. 6. Ferrimagnetic resonance spectra as a function of temperature for  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite.

낼 것으로 기대된다. 자기공명 흡수선 세기의 온도 의존성을 Fig.6에 제시하였다. 자기공명 흡수선 세기의 온도 의존성 분석 결과는 자기공명 흡수선폭의 온도 의존성과 일치되는 경향을 보여주었다. 상기 자기공명선폭( $\Delta H$ )과 자기공명 흡수선 세기의 온도 의존성에 대한 분석 결과와 Fig.1에 제시한 초기투자율  $\mu$ 의 온도 의존성 분석 결과와는 일치하는 경향을 나타내주고 있으며, 이 실험 결과로부터 초기투자율  $\mu$ 는 FMR의 공명선폭과 공명흡수선 세기와는 밀접한 상관성이 있음을 실험을 통하여 확인하였다. 각각의 Mn-Zn 페라이트의 Curie 온도는 473 K 및 373 K로 분석 되었으며 온도 변화에 따른 FMR 스펙트라의 변화 시험과도 일치되는 결과를 보여주었다. 특히 FMR 실험을 통해서 각 Mn-Zn 페라이트의 스핀넬 구조가 갖는 ferrimagnetic phase가 paramagnetic으로 자기적 상전이가 각각 473 K 및 373 K 근처에서 일어남을 확인할 수 있었다.

자기공명선폭은 Mn 농도  $x$ 가 0.52인 고투자율의 페라이트 경우 325 Oe(at 83 K),  $x$ 가 0.75인 저투자율의 페라이트는 682 Oe(at 87 K)에서 각각 그들의 Curie 온도로 온도가 증가함에 따라  $\Delta H$ 는 108 Oe 및 173 Oe로 공명선폭이 줄어드는데 그 이유는 결정자기이방성이 온도 증가에 따라 감소되며 스핀 fluctuation이 일어나기 때문이다. 주 자기공명 흡수선으로 부터 계산한  $g$  값의 온도 의존성은 Dillon과 Earl[31]이 Mn-Zn 페라이트에서 관찰한 결과와 일치하는 의존성을 보여주었다. 특히 Sawatzky등[32]은 Mn-Zn 페라이트 경우  $g$ 값의 온도 의존성을 triangular 스핀 배열 모델을 제안 설명하였으며, 본 실험에서 분석된 결과와 함께 고찰해 볼 때  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.52$  및  $0.75$ )는 Neel의 2개의 부격자 이론 보다는 Yafet-Kittel이 제안한 3개의 부격자 이론의 적용이 자화현상을 설명하는데 잘 부합될 것으로 생각되어진다. 또한 온도에 따른 FMR 분석 결과로 부터 제2, 3의 자기공명 흡수선이 낮은 자기장에서 나타나는 원인은 1) 외부 자기장의 방향과 자화 벡터가 서로 불완전한 배열을 나타내므로서, 2) 자기소거장의 불균일, 3) 페라이트내에 존재하는 기공 때문에 스핀파의 분산이 일어남으로써 나타난다고 생각되어진다.

### V. 결 론

$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  페라이트의 FMR 연구에서 고투자율의 시료인  $Mn_{0.52}Zn_{0.48}Fe_2O_4$  와 저투자율의  $\mu$ 값을 갖는  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$  페라이트의 경우, 83 K - 483 K 온도에서 공명선폭  $\Delta H$ 와 공명선 세기의 온도 의존성은 초

기투자율의 온도 의존성 결과와 일치하는 경향을 나타냈다. 특히  $Mn_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$  웨라이트 경우 온도 변화에 따른 초기투자율 값 측정 결과 333 K와 453 K 온도 영역에서 최대값을 보였다. 초기투자율의 온도 의존성에서 나타나는 두개의 피크는  $T_c$  온도 즉 이방성이 영으로 되는 온도와 자기이방성 상수의 보상점에서 나타나는 사실로부터 공명선폭  $\Delta H$ 와 공명선 세기 역시 이방성과 깊은 관련성이 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 단결정 Mn-Zn 웨라이트의 공명선폭은 다결정체 웨라이트보다 작게 나타난다고 보고되어 있는데 본 실험에서도 일치하는 경향을 보임으로써 공명선폭 및 공명선 세기는 초기투자율과 상관성이 있었다. 초기투자율 값이 클수록 공명선폭과 공명선 세기는 작게 나타난다. FMR 스펙트럼으로부터 계산한  $g$ 값을 보면 2.0보다 큰 값으로  $Mn_{x}Zn_{1-x}Fe_2O_4$  웨라이트( $x=0.75$  및  $0.52$ ) 경우의 자화현상은 Neel의 2개의 부격자 모델에 근거한 설명보다는 Yafet-Kittel의 3개의 부격자 모델로 해석하는 것이 타당하다고 생각 된다. 아울러 본 FMR 연구에서 주 자기공명 흡수선 외에 낮은 자기장에서 약한 제2, 제3의 공명흡수선이 관찰되었으며 온도가 증가하여 Curie 온도에 이르면 제2, 제3의 공명 흡수선이 없어지고 등방성인  $g$ 값을 보이는 것은 그 구조가 cubic임을 보이는 것이며 온도가 낮아짐에 따라 국부적 Jahn-Teller 찌그러짐이 일어나 스핀 배열에 영향을 주어 외부자기장의 방향과 자화 벡터가 서로 불완전한 배열을 이루게 되며, 이로 인하여 제2, 및 제3의 공명 흡수선이 나타나는 것으로 판단된다.

### 참 고 문 헌

[1] L.Landau and L.Lifshitz, Physik Zeit Sowjetunion, **8**, 153(1935).  
 [2] J.H.E. Griffiths, Nature, 670(1946).  
 [3] A.S. Risley and H.E. Bussey, J. Appl. Phys. **33** (3),pt.2,896(1964).  
 [4] L.R. Walker, Phys. Rev. **105**, 390(1957).  
 [5] M.Y.Mohie el din, H.D.Merchant and D.B.Russell, J. Mater. Sci. **20**, 368(1985).  
 [6] R.W.Grant, M.D.Lind, G.P.Espinosa, I.B.Goldberg, F.E.Reisch, AIP. Conf. Proc. **24**, 493 (1975).  
 [7] M.El Rayess, J.B.Sokoloff, C.Vittoria and W. Spurgeon, J. Appl. Phys. **67**(9), 5527 (1990).  
 [8] S.H. Talisa, K.C. Yoo, M. Abe and T. Itoh, J. Appl. Phys. **64**(10),5819(1988).  
 [9] G.D.Li, N.Jing, D.X.LI, S.J.Guo, H.Z.Wang,Y.X. Su and Y.Q.Zhang, Chinese Sci. Bull. **34**(13), 1071(1989).  
 [10] I. Nedkov and D.Dyakova, Interceram. **2**, 43 (1987).  
 [11] C.Kittel, Phys. Rev. **73**, 155(1943).  
 [12] C.M. Srivastava, Brit. J. Appl. Phys. **17**, 1173 (1966).  
 [13] C.M.Srivastava,Ind. J. Pure. Appl. Phys. **9**, 416 (1971).  
 [14] E.Schlomann, Proc. Conf. Mag. & Mag. Materials,IEEE Spec. Publ. T-**91**, 600(1956).  
 [15] S.Geshwind and A.M.Clogston, Phys. Rev. **108**, 49(1957).  
 [16] C.Kittel, Phys. Rev. **73**, 2, 155(1948).  
 [17] T.Okamura, Y.Torizuka and Y.Kojima, Phys. Rev. **88**, 1425(1952).  
 [18] E.Schlomann, J. Phys. Chem. Solids, **6**(2-3), 242(1958).  
 [19] C.E.Patton, Phys. Rev. **179**, 352(1969).  
 [20] Q.H.F.Vrehen, J. Appl. Phys, **40**, 1849(1969).  
 [21] E.Schlomann, J. Appl. Phys. **32**(2-3), 443 (1971).  
 [22] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 澤田正三, 磁氣測定, 朝倉書店(1967),172.  
 [23] S.S.Eaton and G.R. Eaton, Bull. Mag. Res. **1**, 130(1979).  
 [24] N. Venkatarami and C.M.Srivastava, IEEE Trans.Magn. MAG-**23**, No.5, 2221(1987).  
 [25] W.A.Yager, F.R.Merrit and C.Guillaud, Phys. Rev. **81**, 447(1951).  
 [26] J.I. Powar and R.N.Karekar, Indian J. Phys. **568**, 233(1982).  
 [27] L. Neel, Ann. Phys. **3**, 137(1948).  
 [28] Y. Yafet and C.Kitter, Phys. Rev. **87**, 290 (1952).  
 [29] P.E. Tannenwald, Phys, Rev. **100**(6), 1713 (1955).  
 [30] P.E. Tannenwald and H.J.Zeiger, Phys. Rev. **98**, 1562A(1955).  
 [31] J.F. Dillon and H.E.Eark, J. Appl. Phys, **30**(2), 202(1959).  
 [32] G.A. Sawatzky, F.V. Wonde and A.H. Morrish, Phys. Rev. **187**, 747(1969).



## Ferrimagnetic Resonance Studies of Polycrystalline $Mn_xZn_{1-x}$ Ferrites

C.R. Kim

*Analytical Center, Korea Ginseng & Tobacco Research Institute*

M.H. Park and Y.C. Park

*Dept. of Chemistry, Sung Kyun Kwan University*

(Received 13 April 1992, in final form 18 May 1992)

$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrites where  $x$  is 0.75 ( $\mu_i=2000$ ) and 0.52 ( $\mu_i=7000$ ) respectively, were prepared at 1360 °C by sintering under  $N_2$  atmosphere. The ferrimagnetic resonance(FMR) spectra of those polycrystalline samples have been studied to investigate the origin of physical process which results in permeability enhancement. In the FMR spectra of above samples, one intense peak preceded by two weak subsidiary resonance peaks were observed at room temperature. However, these two subsidiary peaks were disappeared near Curie point in each case indicating that the structure is cubic. The temperature dependence of the  $g$ -value, ferrimagnetic resonance linewidth( $\Delta H$ ) and intensity in  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite samples have been also studied with the temperature dependence of the initial permeability( $\mu_i$ ). The result showed that FMR linewidth( $\Delta H$ ) and intensity are related to initial permeability.