

Spinel Ferrite에서의 초교환 상호작용

이충섭·이찬영

부산수산대학교 물리학과

부산시 남구 대면3동 599-1, 608-737

(1993년 5월 24일 받음, 1993년 9월 10일 최종수정본 받음)

스피넬구조를 갖는 AB_2O_4 에서 A-O-B초교환 상호작용을 고려하여 A(사면체)와 B(팔면체)자리에 들어 있는 자성원자(Fe)의 환산자발자화와 그 평균치를 환산온도의 함수로 계산하였다. 그 결과를 A-B직접 상호작용을 고려하여 계산한 환산자발자화의 온도 의존성과 비교하였다. 보다 정확한 비교를 위하여 두가지 경우에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 계산하였다.

I. 서 론

AB_2O_4 형의 혼합스피넬구조[1]를 갖는 $MgFe_2O_4$ [2], $MgFe_{2-x}Al_xO_4$ [3], $MeFe_2O_4$ ($Me=Ni, Co, Mn, Mg$)[4], $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ [6] 등의 초미세 자기장과 양이온의 분포에 관한 Mössbauer 분광법에 의한 연구에서, 선풍이 큰 B(팔면체)자리 Fe원자의 Mössbauer 스펙트럼은 B자리 주변의 최인접 6개 O원자를 통한 6개 A(사면체) 자리에 들어 있는 자성 및 비자성 원자들의 분포로 잘 설명되었다. 그러나 선풍이 작은 A자리 Fe원자의 Mössbauer 스펙트럼에 대한 어떤 언급도 지금까지 없었고 A자리 주변의 최인접 4개 O원자를 통한 12개의 B자리에 들어 있는 자성 및 비자성 원자들의 분포로 설명 할 수 있어야 하나, 실험 결과는 Fe원자의 자연 선풍과 비슷한 크기이다. 분포에 의한 직접 상호작용으로 계산한 A-스펙트럼과 B-스펙트럼의 선풍이 비슷하나[7, 8] 실험결과와는 전혀 맞지 않는다.

본 연구에서는 스피넬 구조의 AB_2O_4 에서 초교환 상호작용 A-B가 A-A와 B-B보다 훨씬 강하다는 사실[9]과 A-B초교환 상호작용이 A와 B의 직접 상호작용이 아닌 O를 통한 A-O-B상호작용이라는 사실[10, 11]을 이용하여 이온분포에 의한 분자장으로 환산자발자화를 계산하였고, 그 결과를 Weiss 모형[12] 및 A-B 상호작용을 직접 상호작용으로 계산한 경우[13]와 환산온도에 따른 환산자발자화의 변화로 비교하였다. 또한 A-B 상호작용을 직접 상호작용으로 생각한 경우와 Mössbauer 스펙트

럼으로 비교하였다.

II. 준강자성체의 환산자발자화

1. 직접 상호작용에 의한 분자장 모형

AB_2O_4 형의 혼합스피넬구조에서 간단히 $(Me_{1-x}Fe_x)_A [Me_xFe_{2-x}]_B O_4$ 의 이온분포를 고려하자. 여기서 Me는 반자성 ion이고 자성원자인 Fe ion은 A자리와 B자리에 나누어 들어 있다. 자성원자들 사이의 상호작용에서 A-B상호작용이 A-A 또는 B-B상호작용보다 훨씬 크므로 A-B상호작용만을 고려하자. A자리 주변의 최인접 12개 B자리중 n 개가 Fe원자로 채워질 확률을 $P(n)$ 이라 하고, 이들 n 개 Fe원자가 A자리 Fe원자에 작용하는 분자장은

$$H(n) = - \frac{2}{g\mu_B} J_n \langle \bar{S}' \rangle \quad (1)$$

이고 g 는 A자리 Fe원자의 g 인자이다. J 는 A자리 Fe원자와 B자리 Fe원자 사이의 exchange integral, $\langle \bar{S}' \rangle$ 는 모든 가능한 B자리 Fe원자에 대한 spin의 평균치, \bar{S}' 는 특정 주변상황에 있는 S'_i 의 평균치이다.

한편, B자리의 Fe원자는 6개의 최인접 A자리 원자들과 상호작용을 하고 그 중 n' 개의 A자리 Fe 원자에 의한 분자장은 아래와 같다.

$$H'(n') = - \frac{2}{g'\mu_B} J_{n'} \langle \bar{S} \rangle \quad (2)$$

여기서 S는 A자리 Fe원자에 대한 것이고 g'는 B자리 Fe원자의 g인자이다.

B자리의 n개 Fe원자에 의한 A자리의 Fe원자의 자발자화는

$$M_s(n) = -Ng\mu_B \bar{S}(n) = -Ng\mu_B S B_s \left(\frac{g\mu_B S H(n)}{kT} \right) \quad (3)$$

이고, A자리의 Fe원자의 자발자화의 평균치는

$$\langle M_s \rangle = \sum_{n=0}^{12} P(n) M_s(n) = -Ng\mu_B \sum_{n=0}^{12} P(n) \bar{S}(n) \quad (4)$$

이다. 여기서 N은 단위체적당 A자리 Fe원자의 수, κ 는 Boltzman 상수이고 $B_s(x)$ 는 spin S에 대한 Brillouin 함수이다. 마찬가지로 B자리 Fe원자의 자발자화는

$$M'_s(n') = -N'g'\mu_B \bar{S}'(n') = -N'g'\mu_B S' B_{S'} \left(\frac{g'\mu_B S' H'(n')}{kT} \right) \quad (5)$$

이고 자발자화의 평균치는

$$\begin{aligned} \langle M'_s \rangle &= \sum_{n'=0}^6 P'(n') M'_s(n') \\ &= -N'g'\mu_B \sum_{n'=0}^6 P'(n') \bar{S}'(n') \end{aligned} \quad (6)$$

이다. 여기서 prime은 B자리에 대응되는 것이다. 준강자성체에서 자화가 소멸되는 Néel 온도 T_N 은 식(3)-(6)으로 부터

$$T_N = \frac{2|J|}{3k} [S(S+1)S'(S'+1)\langle n \rangle \langle n' \rangle]^{1/2} \quad (7)$$

을 얻고 $\langle n \rangle$ 과 $\langle n' \rangle$ 은 아래와 같다.

$$\langle n \rangle = \sum_n n P(n); \quad \langle n' \rangle = \sum_{n'} n' P'(n') \quad (8)$$

또한 식(3)-(6)에서 환산자발자화를 환산온도 $\tau = T/T_N$ 으로 나타내면

$$\frac{M_s(n)}{M_m} = \frac{M_s(n)}{Ng\mu_B S} = \frac{\bar{S}(n)}{S}$$

$$= -B_s \left(na \sum_n n' P'(n') \frac{M'_s(n')}{M'_m \tau} \right) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{M'_s(n')}{M'_m} &= \frac{M'_s(n')}{N'g'\mu_B S'} = \frac{\bar{S}'(n')}{S'} \\ &= -B_{S'} \left(n' a \sum_n P(n) \frac{M_s(n)}{M_m \tau} \right) \end{aligned}$$

이고 Mössbauer 측정에서 초미세자기장의 크기에 비례한다. 상수 a는

$$a = 3SS' / [S(S+1)S'(S'+1)\langle n \rangle \langle n' \rangle]^{1/2} \quad (10)$$

이다. A와 B자리에 들어있는 자성원자의 환산자발자화의 평균치는

$$\frac{\langle M_s \rangle}{M_m} = \frac{\langle \bar{S} \rangle}{S} = \sum_n P(n) \frac{M_s(n)}{M_m} \quad (11)$$

$$\frac{\langle M'_s \rangle}{M'_m} = \frac{\langle \bar{S}' \rangle}{S'} = \sum_{n'} P'(n') \frac{M'_s(n')}{M'_m}$$

이고 환산자발자화와 그 평균치는 식(9)와 (11)에서 직접 얻을 수 없기 때문에 $(\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x)_A [\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}]_B \text{O}_4$; $x=0.8$, Fe^{3+} 의 경우에 대하여 수치해석적 방법에 의하여 계산하였고 그 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같으며, 비교를 위하여 Weiss 모형의 $S=1/2$ 와 $S=5/2$ 에 대한 Brillouin 함수

$$\frac{\langle M_s \rangle}{M_m} = B_s \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{1}{\tau} \frac{M_s}{M_m} \right) \quad (12)$$

를 Fig. 1과 Fig. 3에 나타냈다. 이러한 이온분포에 의한 A자리의 n과 P(n)은 Table I과 같고 P(n)가 5% 이상에 해당되는 환산자발자화를 Fig. 2에 나타냈다.

Table I. The probability P(n) for n Fe ions and (12-n) Me ions to be distributed among the 12 next nearest neighbor B sites of a Fe ion on A site.

n	P(n)
0	0.0000
1	0.0003
2	0.0025
3	0.0125
4	0.0420
5	0.1009
6	0.1766
7	0.2270
8	0.2128
9	0.1419
10	0.0639
11	0.0174
12	0.0022

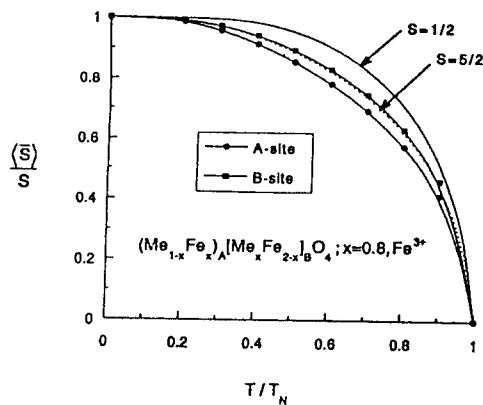


Fig. 1. Average value of reduced spin plotted against reduced temperature for A-B direct interaction. The curve $S=1/2$ and $5/2$ is Brillouin function for spin $S=1/2$ and $5/2$.

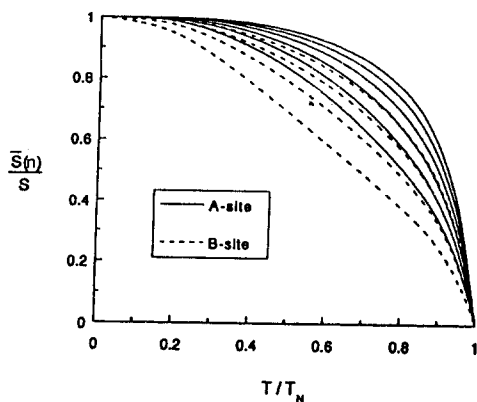


Fig. 2. Reduced spin plotted against reduced temperature for A site Fe^{3+} with n next nearest neighbor Fe^{3+} of B sites (solid line) and B site Fe with n' next nearest neighbor Fe^{3+} of A sites (broken line) by the A-B direct interaction. Large reduced spin corresponds to high n and n' values.

2. 초교환 상호작용에 의한 분자장 모형

초교환 상호작용에서 결합원자(O, S, Se 등)의 기여도가 A자리 또는 B자리의 자성원자의 비율변화에 비하여 훨씬 크다[14]. 여기서도 AB_2O_4 형의 혼합스피넬구조에서 A자리와 B자리에 들어 있는 자성원자들 사이의 초

교환 상호작용에서 A-O-A 과 B-O-B에 비하여 훨씬 강한 A-O-B 상호작용만 생각하자. A자리의 자성원자는 4개의 O원자를 통하여 12개의 최인접 B자리 원자들과 초교환 상호작용을 한다. 즉 A자리 자성원자는 ($A-O_1-B_1, A-O_1-B_2, A-O_1-B_3$): ($A-O_2-B_4, A-O_2-B_5, A-O_2-B_6$): ($A-O_3-B_7, A-O_3-B_8, A-O_3-B_9$): ($A-O_4-B_{10}, A-O_4-B_{11}, A-O_4-B_{12}$)의 형태로 B자리 원자들과 초교환 상호작용을 한다. 그러나 B자리의 자성원자는 6개의 최인접 A자리 원자들과 B-O₁-A₁, B-O₂-A₂, ... 의 형태로 상호작용을 하며 직접 상호작용과 비슷하다.

x 가 B자리에 들어 있는 자성원자의 비율이라 하자. A자리의 자성원자가 4개의 O원자를 통한 최인접 12개 B자리에 들어 있는 자성원자와의 상호작용에서, 한개의 O원자를 통한 A-O-B₁, A-O-B₂, A-O-B₃의 초교환 상호작용중에서 3개의 B자리 모두가 비자성원자로 채워질 확률은 $(1-x)^3$ 이다. 즉, 3개의 B자리에 최소한 한개의 자성원자가 채워질 확률은 $1-(1-x)^3=z$ 이다. 따라서 4개의 A-O-B 초교환 상호작용중에서 자성원자들 사이의 초교환 상호작용이 가능한 확률은

$$P(n_0) = {}_4C_{n_0} z^{n_0} (1-z)^{4-n_0}; n_0 = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (13)$$

이다. 앞절에서와 마찬가지로 A와 B자리에 들어있는 자성원자의 환산자발자화는

$$\begin{aligned} \frac{M_s(n_0)}{M_m} &= \frac{M_s(n_0)}{Ng\mu_B S} = \frac{\bar{S}(n_0)}{S} \\ &= -B_s \left(n_0 a \sum_n P'(n') \frac{M'_s(n')}{M'_m \tau} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{M'_s(n')}{M'_m} &= \frac{M'_s(n')}{N'g'\mu'_B S'} = \frac{\bar{S}'(n')}{S'} \\ &= -B'_s \left(n' a \sum_{n_0} P(n_0) \frac{M_s(n_0)}{M_m \tau} \right) \end{aligned}$$

이고 $\langle n \rangle = \sum_n nP(n)$ 은 $\langle n_0 \rangle = \sum_{n_0} n_0 P(n_0)$ 으로 대치된다. 또한 평균치는 아래와 같다.

$$\frac{\langle M_s \rangle}{M_m} = \frac{\langle \bar{S} \rangle}{S} = \sum_{n_0} P(n_0) \frac{M_s(n_0)}{M_m} \quad (15)$$

$$\frac{\langle M'_s \rangle}{M'_m} = \frac{\langle \bar{S}' \rangle}{S'} = \sum_n P'(n') \frac{M'_s(n')}{M'_m}$$

앞절의 경우와 비교하기 위하여, $(\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x)_\text{A} [\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}]_\text{B}\text{O}_4$; $x=0.8$, Fe^{3+} 의 경우에 대하여 계산하였고 그 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. 또한 A자리의 n_0 와 $P(n_0)$ 은 Table II와 같고 $P(n_0)$ 가 5% 이상에 해당되는 환산자발자화를 Fig. 4에 나타냈다.

Table II. The probability $P(n_0)$ for n_0 magnetic superexchange and $(4-n_0)$ nonsuperexchange interactions through the 4 nearest neighbor O ions of a Fe ion on A site.

n_0	$P(n_0)$
0	0.0000
1	0.0010
2	0.0215
3	0.2099
4	0.7675

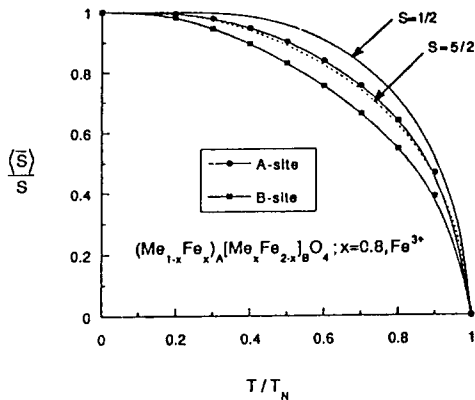


Fig. 3. Average value of reduced spin plotted against reduced temperature for A-O-B superexchange interaction. The curve $S=1/2$ and $5/2$ is Brillouin function for spin $S=1/2$ and $5/2$.

Fig. 3에서 B자리에 들어 있는 Fe원자의 평균 환산자발자화의 크기가 A자리의 경우보다 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 A-B 직접 상호작용에 의하여 계산된 Fig. 1의 경우와는 반대되는 결과이다. 그 이유는, A-B 직접 상호작용의 경우에는 12개의 최인접 B자리 원자가 있으나, A-O-B 초교환 상호작용의 경우에는 4개의

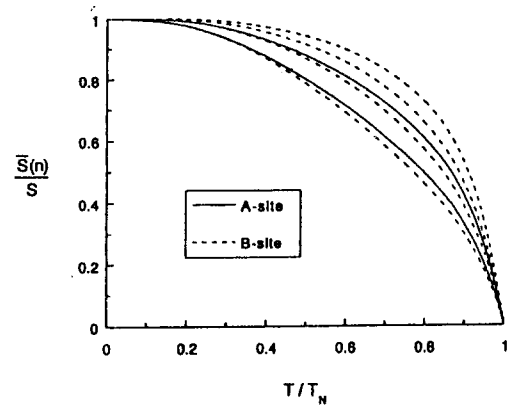


Fig. 4. Reduced spin plotted against reduced temperature for A site Fe^{3+} with n_0 magnetic superexchange coupling (solid line) and B site Fe^{3+} with n' next nearest neighbor Fe^{3+} of A sites (broken line) by the A-O-B superexchange interaction. Large reduced spin corresponds to high n_0 and n' values.

O원자를 통한 결합만을 고려하였으므로 결합원자의 수가 B자리의 Fe원자가 결합하는 최인접 A자리 원자들의 수(6개) 보다 작기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Fig. 2와 Fig. 4에서 초교환 상호작용으로 계산한 A자리 Fe원자의 평균선폭이 직접 상호작용으로 계산한 경우보다 작음을 알 수 있다.

III. Mössbauer 스펙트럼

직접 및 초교환 상호작용에 의하여 계산한 환산자발자화는 Mössbauer 측정에서 초미세자기장의 크기에 비례하므로, $(\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x)_\text{A} [\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}]_\text{B}\text{O}_4$; $x=0.8$, Fe^{3+} 의 이온분포에 대하여 Mössbauer 스펙트럼을 계산하였다. 직접 및 초교환 상호작용으로 계산한 Mössbauer 스펙트럼의 온도에 따른 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다. 비교를 위하여 두가지 경우 모두 0°K 에서의 초미세자기장을 A 자리에 대하여 550 KOe와 B 자리는 500 KOe로, 전기 4중극자 분렬과 이성질체 이동을 0 mm/s , 그리고 선폭을 0.3 mm/s 로 가정하였다.

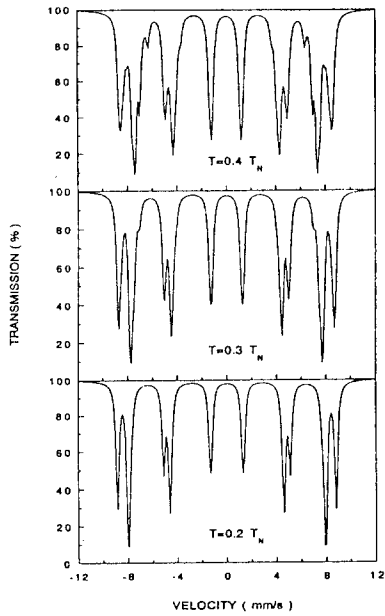


Fig. 5. Mössbauer spectra calculated by reduced spin for A-B direct interaction at various reduced temperatures.

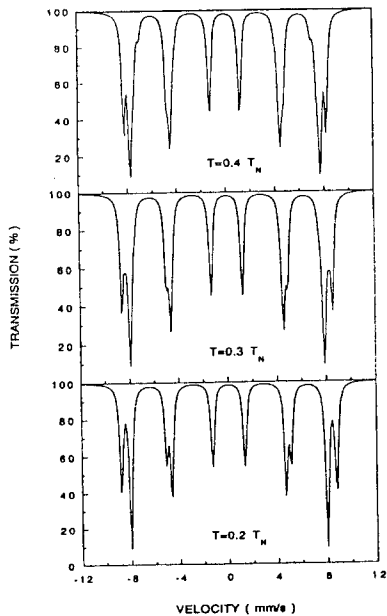


Fig. 6. Mössbauer spectra calculated by reduced spin for A-B-O superexchange interaction at various reduced temperatures.

Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있는 것처럼, A와 B자리의 초미세자기장이 비슷한 크기일 경우에는 온도의 증가에 따라 A 및 B스펙트럼이 반전될 수 있다. 따라서 Fe원자가 A자리와 B자리에 나누어 들어 있는 웨라이트 등의 Mössbauer 스펙트럼의 분석에는 상당한 주의가 요구된다.

참 고 문 헌

- [1] J. Smit and H. P. J. Wijn, Ferrites John Wiley & Sons, Inc., New York, Ch. pp.8. (1959)
- [2] E. De Grave, A. Govaert, D. Chambaere, and G. Robbrecht, Physica 96B, pp.103(1979).
- [3] M. D. Sundararajan, A. Narayanasamy, T. Nagarajan, L. H äggström, C. S. Swamy, and K. V. Ramanujachary, J. Phys. C17, pp.2953 (1984).
- [4] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, phys. Rev. 187, pp.747(1969).
- [5] G. A. Petitt and D. W. Forester, Phys. Rev. B4, pp.3912(1970).
- [6] A. Narayanasamy and L. Häggström, J. Phys. C 16, pp.591(1983).
- [7] H. N. Ok, K. S. Baek, and E. J. Choi, Phys. Rev. B40, pp.84(1989).
- [8] J. M. Daniels and A. Rosencwaig, Can. J. Phys. 48, pp.381(1970).
- [9] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Rev. B19, pp.499(1979).
- [10] H. N. Ok and B. J. Evans, Phys. Rev. B14, pp.2956(1976).
- [11] P. K. Baltzer, F. J. Wojtowicz, M. Robbins, and E. Lopatin, Phys. Rev. 151, pp.367(1966).
- [12] W. A. Harrison, Solid State Theory(Dover Publications, Inc., New York, Ch. pp.5.(1979)
- [13] D. H. Martin, Magnetism in Solid The M. I. T. Press, Cambridge, Ch. pp.4(1967)
- [14] H. N. Ok and C. S. Lee, J. Mag. Mag. Mater. 54-57, pp.920(1986).

Superexchange Interactions in Spinel Ferrites

Choong Sub Lee and Chan Young Lee

Department of Physics, National Fisheries University, Pusan 608-737, KOREA

(Received 24 May 1993, in final form 10 September 1993)

We have calculated the reduced spontaneous magnetization in different environments and average value as function of reduced temperature of the magnetic ions(Fe) for A(tetrahedral) and B(octahedral) sites in spinel ferrites AB_2O_4 using A-O-B superexchange interaction. The reduced spontaneous magnetization and average value by A-O-B superexchange interaction are compared with that by A-B direct interaction. To contrast A-O-B superexchange interaction with A-B direct interaction, Mössbauer spectra from previous two interactions are obtained.