

## Al이 치환된 Co 페라이트에 관한 뫼스바우어 분광법 및 중성자 회절 연구

김삼진 · 명보라 · 김철성\*

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

백경선

연세대학교 물리학과, 강원도 홍업면매지리, 234, 220-710

(2006년 10월 20일 받음, 2006년 12월 20일 최종수정본 받음)

Al이 치환된 Co 페라이트  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 에 대하여 x-선 회절, 중성자 회절, 자기화 실험, 뫼스바우어 분광법으로 연구하였다.  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 입방정형 스피넬 구조의 결정구조를 가지며, 사면체자리(A)와 팔면체자리(B)의 자성이온의 자기 모우먼트는 상온에서 각각  $\text{Fe}^{3+}(\text{A})(-2.29 \mu_B)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{B})(3.81 \mu_B)$ ,  $\text{Co}^{2+}(\text{B})(2.66 \mu_B)$ 인 준강자성적인 자기구조임을 밝혀냈다. A, B 자리에서의  $^{57}\text{Fe}$  핵의 초미세 자기장의 온도 의존성을 Néel 이론에 근거하여 분석하였다.  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 의 경우 부격자 간의 A-B 초교환 상호작용 및 부격자 내의 A-A 초교환 상호작용은 각각 그 세기가  $J_{A-B} = -19.3 \pm 0.2 k_B$ ,  $J_{A-A} = -21.6 \pm 0.2 k_B$ 인 반강자성 상호작용을 하고 있다. 반면, B-B 상호작용은 세기가  $J_{B-B} = 3.8 \pm 0.2 k_B$ 인 강자성 상호작용을 하고 있음을 밝혀냈다.

**주제어** : 뫼스바우어 분광법, 중성자 회절, 초교환상호작용, Al 이 치환된 Co 페라이트

### I. 서 론

Co 페라이트는 기록 매체로서의 응용 가능성과 화학적인 안정성 및 광자기적 특성으로 인하여 많은 관심을 받아왔다 [1, 2]. 근래에는 입자의 크기를 조절하여 나노 입자를 얻는 연구가 많이 수행되었다[3, 4]. 자성이온 간의 상호작용을 연구하기 위하여 비 자성이온( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ )을 치환한 자성연구도 활발히 수행되었다[5, 6]. 특히  $\text{Al}^{3+}$ 을 치환할 경우 Kerr 효과 및 광자기적인 굴절율이 급격히 증가되어 주목을 받고 있다 [7, 8]. 또한 나노 입자를 얻기 위하여 입자크기를 줄여나가며 자기적 특성을 조절할 경우에는 자성 이온 간의 상호작용에 대한 연구가 절실하다고 할 수 있다. 자기화 값의 측정으로 페라이트의 초교환 상호작용에 관한 연구는 이미 앞선 연구자들에 의하여 수행된 바 있다[9, 10]. 그러나 이들 상호작용의 세기는 거시적인 자기화값의 합으로 얻어진 것이다. 일반적으로 교환상호작용의 세기를 결정하기 위하여 자기 모우먼트 및 상자성 자기 감수를 측정치가 이용된다. 그러나 이들 값은 각각의 개별 부격자의 자기화 값으로부터 산출된 것이 아니고 자기화 값의 총합으로부터 얻어진 것으로서 개별 부격자의 자기화 값과는 거리가 있다고 할 수 있다. 그러나 뫼스바우어 분광법을 이용하면 각각의 A, B 자리의 초미세 자기장을 직접 구할 수 있고 강한 외부자기장을 걸어서 유도 자기 모우먼트에 의한 효과를 배제할 수 있어서 부격자 내의 자발 자기화에 대한 정보를 보다 세밀히 얻을 수 있다는 장

점이 있다[11].

본 연구에서는 Al이 치환된 Co 페라이트에 대하여 x-선 회절, 중성자 회절, 자기구조, 뫼스바우어 분광법에, 자기화 실험을 통한 연구결과 및 자성 이온 간의 상호작용에 대하여 살펴보고자 한다.

### II. 실험 사항

$\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 를 졸-겔 방법에 의하여 제조하였다.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 정확한 당량비로 섞어 2-methoxyethanol 및 diethanolamine ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ )에 녹였다. 용액에 초산을 첨가하고  $70^\circ\text{C}$ 에서 48시간 교반후  $120^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조하였다. 건조된 파우더를 갈아서  $1000^\circ\text{C}$ 에서 24시간 열처리 하였다. 결정 구조분석을 위하여 Cu  $K\alpha$ 선에 의한 x-선 회절을, 한국원자력연구소의 하나로 HRPD(high resolution powder diffractometer,  $\lambda = 1.8348 \text{ \AA}$ ) 중성자 실험을 수행하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였으며,  $\gamma$ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 30 mCi의  $^{57}\text{Co}$  단일 선을 사용하였다. 시료의 양은  $^{57}\text{Fe}$ 의 밀도가  $0.214 \text{ mg/cm}^2$ 이도록 하였고, 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다.

자기화 실험은 VSM(Vibrating sample magnetometry)을 이용하여 측정하였으며 18 kOe의 범위내의 외부자장이 조절 가능하였다.

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

### III. 결과 및 논의

본 연구에서 제조한 Co-Al 페라이트 시료에 대하여 x-선 (CuK $\alpha$ ) 회절 실험 결과 입방정형 스피넬의 단일상임을 확인할 수 있었다. 상온에서의 격자상수는 8.3251(3) Å이었다. 특히 x-선 회절의 경우 가벼운 원자나 이온반경이 작은 원자의 경우 산란강도가 작아지는 단점이 때문에 이들 원자가 고체 내에 있을 경우는 산란 진폭이 작아지는 단점이 있다. 이런 단점을 극복하기 위하여 중성자 빔을 이용 시 가벼운 핵종임에도 산란 반경이 큰 물질이 있어서 서로 감지하지 못하던 결정에 대한 정보를 보충하여 줄 수 있는 장점이 있다. 이런 단점을 극복하고 결정구조와 자기구조를 얻기 위하여 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 시료에 대하여 중성자 회절 실험을 상온부터 Néel 온도( $T_N$ ) 구간에 걸쳐 수행하였다. CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Néel 온도는 610 K로 결정되었다.

Fig. 1 및 Fig. 2는 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 시료에 대한 295 K부터 610 K 구간의 다양한 온도에 대한 중성자 회절 패턴이다. 이 회절 선에 대하여 결정구조를 Rietveld 정련법으로 분석한 결과  $Fd3m$ 의 결정구조를 갖는 것으로 해석되어진다. 분석 시 Fullprof 분석 프로그램을 이용하였다. 그림의 이론치 및 실험

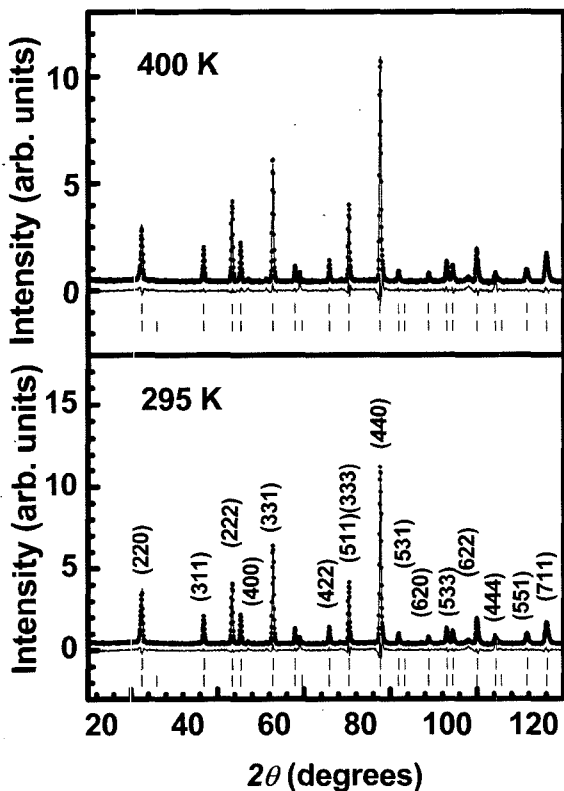


Fig. 1. Neutron diffraction patterns of CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> at 295 and 400 K. Tick marks indicate the nuclear (upper) and magnetic (lower) reflections.

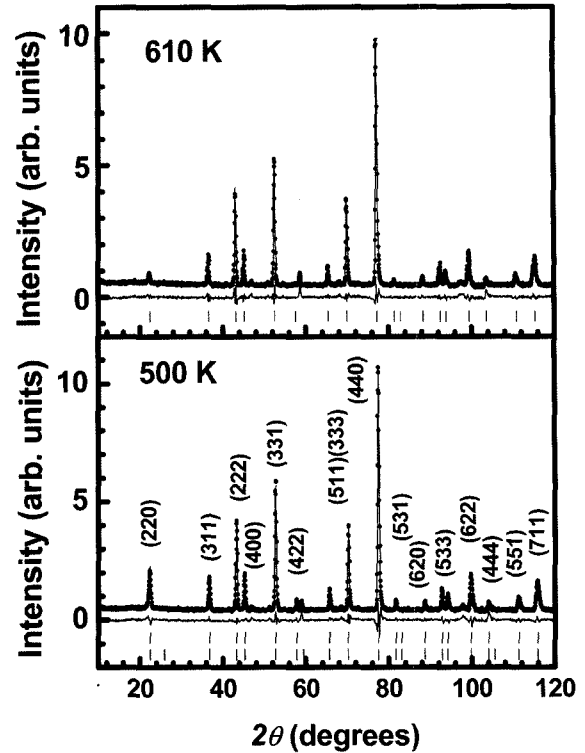


Fig. 2. Neutron diffraction patterns of CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> at 500 and 610 K. Tick marks indicate the nuclear (upper) and magnetic (lower) reflections at 500 K, while the only nuclear reflection is shown at 610 K.

Table I. Results of refinement parameters of neutron diffraction on CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> [ $Fd3m$ ; Fe(8a), Fe, Co, Al (16d), O(32e;  $u, u, u$ )].

|                | 295 K     | 400 K     | 500 K     | 610 K     |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $a_0/\text{Å}$ | 8.3251(3) | 8.3301(3) | 8.3386(3) | 8.3480(3) |
| $u(\text{O})$  | 0.7419(3) | 0.7420(3) | 0.7420(3) | 0.7420(3) |
| Fe(A)/ $\mu_B$ | -2.29     | -1.96     | -1.51     |           |
| Fe(B)/ $\mu_B$ | 3.81      | 3.50      | 2.71      |           |
| Co(B)/ $\mu_B$ | 2.66      | 2.11      | 1.71      |           |
| $R_B$ (%)      | 2.19      | 3.36      | 3.56      | 3.30      |
| $R_F$ (%)      | 3.15      | 2.62      | 2.68      | 4.31      |
| $R_M$ (%)      | 3.62      | 3.95      | 5.30      |           |

치의 차와 원자핵의 분포에 의한 Bragg 위치 및 스핀질서에 의하여 형성된 자기기여분의 Bragg 위치를 나타내었다. 여러 온도에 대하여 정련을 통하여 결정된 결정학적 변수 중 격자 상수  $a_0$ , 산소위치  $u$ , 신뢰도를 나타내는 Bragg 인자  $R_B$ ,  $R_F$ , 자기기여분 신뢰인자  $R_M$ , 및 각 이온의 자기 모우먼트를 Table I에 나타내었다.

Fig. 1의 스펙트럼 및 정련결과에서 보듯이 회절 선은 원자핵에 의한 결정구조 피크와 자기기여분에 의한 두개의 피크가 중첩된 모습을 보여주고 있다. Fig. 2의 610 K의 경우 상자성 상태이므로 원자핵에 의한 회절 선으로만 구성됨

을 알 수 있다. Fig. 1 및 Fig. 2의 스펙트럼을 보면 전 온도 구간에 대하여 Néel 온도 이하로 온도를 내림에 따라 Bragg 반사에 더하여 (111), (220), (222), 및 (331) 등의 경우 점점 피크의 강도가 증가됨을 관측할 수 있다. 따라서 이들 피크에 중요한 자기기여분의 피크가 중첩되어 보강되어지는 것으로 해석된다. 또한 각 피크는 날카로운 형태이며 저각 부근에서도 피크의 분산, 선폭 굵어짐(line broadening)이 일어나지 않는 것으로 보아 이물질은 장거리 상호작용을 하고 있는 것으로 해석된다.

중성자 회절 분석 시 고려한 자기구조는 스핀의 기울어짐이 없는 선형적인 자기구조를 설정하였으며 최종적인 기저상태를 얻어냈다. 이렇게 하여 각각의 이온들 Fe<sup>3+</sup>(A), Fe<sup>3+</sup>(B), 및 Co<sup>2+</sup>(B)에 대한 전하상태 및 자기 모우먼트를 결정하였다.

Table I은 여러 온도에서의 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>에 속한 자성이온들의 자기 모우먼트(magnetic moment)를 나타내고 있다. CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>에 대한 295 K의 중성자회절 정련결과 결정구조는 입방정형 스피넬, 자기구조는 자성이온의 스핀이 교대로 배열된 준강자성체 구조를 이루는 것으로 밝혀졌다. Table I의 결과에서 보듯이 295 K에서의 자기 모우먼트값은 Fe<sup>3+</sup>(A) (-2.29 μ<sub>B</sub>), Fe<sup>3+</sup>(B)(3.81 μ<sub>B</sub>) 및 Co<sup>2+</sup>(B)(2.66 μ<sub>B</sub>)로 계산되었다. Fe<sup>3+</sup>(B) 및 Co<sup>2+</sup>(B)의 경우 각각의 값이 결정장에 속박되지 않는 자유이온(free ion)값에 근사한 값을 가지나 A자리의 Fe<sup>3+</sup>(A)의 경우 그 값이 상대적으로 많이 감소된 -2.29 μ<sub>B</sub>의 값을 갖는 결과를 보이고 있다.

CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>의 시료에 대하여 자기화값의 온도의존성을 VSM을 이용하여 측정하였으며 그 결과 Néel 온도(T<sub>N</sub>)은 각각 610 K로 결정되었다. 이는 뫼스바우어 분광실험의 결과와도 일치한다.

미시적인 자기적 특성을 연구하기 위하여 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>에 대하여, 4.2 K부터 T<sub>N</sub> 구간의 여러 온도에서, 뫼스바우어 분광실험을 수행하였다. Fig. 3은 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>의 뫼스바우어 분광선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 A, B자리 2세트의 확연히 구별되는 스펙트럼으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 여기서 바깥쪽은 B자리 안쪽은 A자리에 대응되며 4.2 K에서

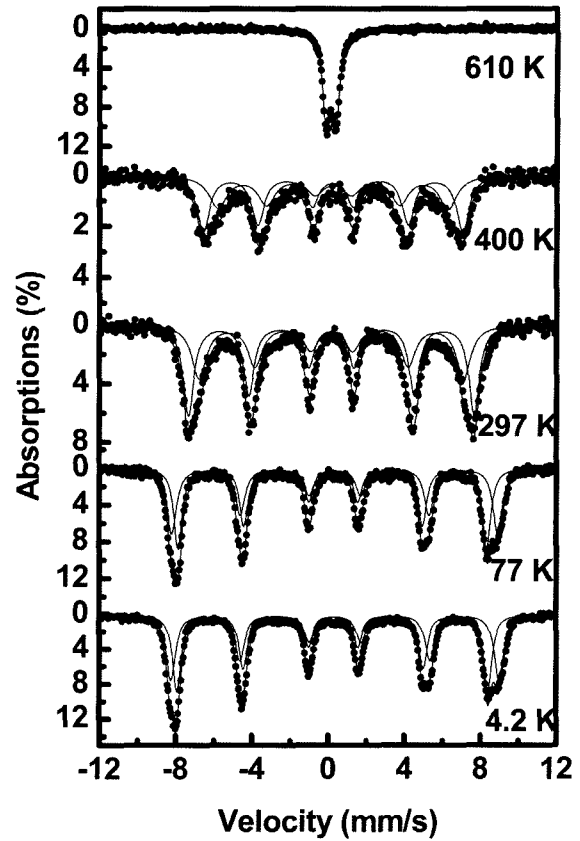


Fig. 3. Mössbauer spectra of the CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> at various temperatures.

초미세 자기장은 536 ± 2 kOe와 508 ± 2 kOe이었다. 뫼스바우어 분광스펙트럼 분석으로 얻어진 4.2 K부터 여러 온도에 대한 초미세자기장, 전기사중극자분열치, 이성질체이동치 값 중 대표적인 온도에 대한 값을 Table II에 나타내었다. 여기서 철 이온의 전하상태에 대하여 논의하면 다음과 같다.

4.2 K에서의 철 이온에 대한 이성질체 이동치는 A, B자리 각각 δ = 0.26, 0.37 mm/s값을 나타냈다. A자리의 이성질체 이동치가 더 작은 이유는 A자리의 공유결합 정도가 B자리의 것보다 크기 때문인 것으로 해석된다. 이 값은 공유결합을 하

Table II. Mössbauer parameters for CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. H<sub>hf</sub> is magnetic hyperfine field, ΔE<sub>Q</sub> is the quadrupole splitting and δ is the isomer shift relative to metallic iron in unit of mm/s at various temperatures.

| T (K) | H <sub>hf</sub> (A) (kOe) | ΔE <sub>Q</sub> (A) (mm/s) | δ(A) (mm/s) | H <sub>hf</sub> (B) (kOe) | ΔE <sub>Q</sub> (B) (mm/s) | δ(B) (mm/s) |
|-------|---------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------|----------------------------|-------------|
| 4.2   | 508                       | -0.01                      | 0.26        | 536                       | 0.00                       | 0.37        |
| 77    | 504                       | -0.01                      | 0.25        | 532                       | 0.00                       | 0.35        |
| 180   | 485                       | 0.00                       | 0.22        | 509                       | 0.00                       | 0.29        |
| 295   | 434                       | 0.00                       | 0.18        | 467                       | 0.00                       | 0.17        |
| 400   | 375                       | 0.00                       | 0.24        | 423                       | 0.00                       | 0.23        |
| 550   | 293                       | -0.01                      | 0.20        | 356                       | 0.00                       | 0.17        |
|       | ± 2                       | ± 0.01                     | ± 0.01      | ± 2                       | ± 0.01                     | ± 0.01      |

고 있는 high-스핀 상태 이거나 low-스핀의  $Fe^{3+}$ 로 존재할 수 있는 두 가지 가능성 모두를 가지고 있다. 그러나 앞서 언급한 4.2 K의 초미세 자기장 값을 보면 low-스핀의  $Fe^{3+}$  가능성은 배제된다[12, 13].

다음으로 이 물질에서  $Co^{3+}$ 가 생성될 가능성을 배제할 수 없으므로 철 이온에 대하여 low-스핀의  $Fe^{2+}$ 의 가능성을 조사하였다. 그러나 일반적으로 대부분의 페루스(Ferrus;  $Fe^{2+}$ ) 이온이 300 kOe 이내의 초미세 자기장을 갖는 것에 주목할 필요가 있다. 또한 전기 사중극자 분열치 값이 전 온도 구간에 걸쳐 거의  $E_Q = 0.00$  mm/s 값을 갖는다. 한편 만약 low-스핀 상태로 존재한다면 훈트결합에너지가 상대적으로 결정장에 의한 상호작용보다 클 것이다. 이렇게 커다란 결정장은 전자의 분포를 심하게 일그러뜨릴 것으로 예상되며 결국 전기사중극자 분열치는 크게 나타날 것이다. 또한 2개의 이온이라면 각운동량의 기여분이 크게 나타나서 이 역시 커다란 전기사중극자 분열치를 나타낼 것이다. 그러나 본 연구에서 나타난 결과를 보면 전기사중극자 분열치  $E_Q$ 는 거의 0.00 mm/s로 전하의 일그러짐은 없다고 해석된다. 따라서 페루스( $Fe^{2+}$ ) 상태일 가능성 역시 배제된다. 철 이온이 3+일 가능성은 초미세 자기장의 결과에도 잘 나타난다. 따라서 양이온 및 음이온을 포함한 전체 전하의 중립성에 의하여 Co 이온의 전하상태는  $Co^{2+}$ 로 결론지어 진다.  $CoAl_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  시료의 경우 앞서 제시한 A, B자리의 4.2 K에서 초미세 자기장은  $H_{hf}(A) = 508 \pm 2$ ,  $H_{hf}(B) = 536 \pm 2$  kOe의 값은 전형적인  $Fe^{3+}$  값이라 할 수 있다. 이상의 결과에서 이성질체 이동치, 전기사중극자 분열치, 초미세자기장의 결과로 두 자리 모두 철 이온의 전하상태는 high-스핀  $Fe^{3+}$ (페릭)인 것으로 결론지어진다. 본 연구의 결과는 E. De 그룹의 Ga이 도핑 된 Co-페라이트에 대하여 외부장하에서 수행된 연구 결과와도 일치한다[14].

Fig. 4은  $CoAl_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  시료에 대한, A, B자리에서, 환산 초미세 자기장  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ 의 환산온도  $\tau = T/T_N$  ( $T_N = 610$  K)에 대한 의존성을 나타낸다. 이제 페릭 이온의 각운동량기여분이 없을 것이고 자기 모우먼트는 스핀 각 운동량에만 의존할 것이다. 따라서 자기 모우먼트와 초미세 자기장은 전하의 스핀에 비례하게 될 것이고, Fig. 4에 나타난 환산 초미세 자기장은 개별 부격자의 환산자기화 값  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ 와 일치할 것이다.

Fig. 4로부터 상호작용에 관한 정보를 얻어내기 위하여 Néel 모델에 근거한 분자장이론을  $CoAl_{0.5}Fe_{1.5}O_4$ 의 A, B 두 개의 부 격자에 적용하였다. 자세한 분석방법 및 이론적 절차는 다른 문헌에 수록 되어있다[15-17]. 그림의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 잘 일치하였다. 결론적으로 얻어진 초미세 상호작용의 세기는 A-B, A-A 상호작용의 경우 반강

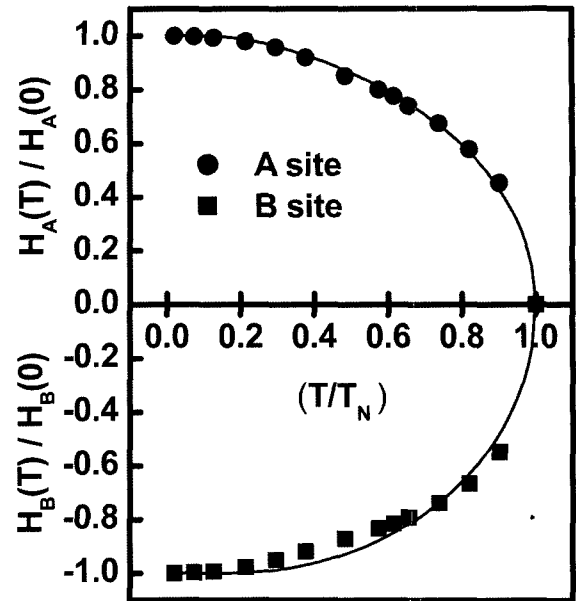


Fig. 4. Reduced magnetic hyperfine fields  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$  for tetrahedral (A) and octahedral (B) sites for  $CoAl_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  as a function of reduced temperature  $T/T_N$ . The solid line represents the calculated reduced magnetization.

자성 상호작용으로  $J_{A-B} = -19.3 \pm 0.2 k_B$ ,  $J_{A-A} = -21.6 \pm 0.2 k_B$ , B-B 상호작용의 경우  $J_{B-B} = 3.8 \pm 0.2 k_B$ 의 강자성 상호작용을 하는 것으로 밝혀졌다. 여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수를 의미한다. 초교환 상호작용의 최초의 모델은 반강자성 상호작용을 해석하기 위하여 도입되었다. 본 연구결과에서 나타난 B-B 상호작용은 직접 B파동함수가 중첩되는 직접상호작용(direct interaction)이 아니고 산소 이온을 매개로하는 초교환 상호작용이다. 앞선 연구 중 Anderson과 Kanamori 등의 연구에 의하면 B-B 상호작용을 다시 분류하면 강자성 상호작용을 하는 파트와 반강자성 상호작용을 하는 두 개의 항으로 분류할 수 있다[18, 19]. 본 연구 결과는 이들 두 상호 작용의 경쟁관계에서 강자성 상호작용이 좀 더 우세하여 전체적으로 B-B 상호작용이 강자성인 것으로 해석된다[20, 21].

또한 Al을 치환한 경우 A-B, A-A 상호작용 중 Al 이온이 A-A 상호작용을 강화시키게 되어 증대된 A-A 상호작용의 결과를 나타내고 있다. 우리는 여기서 일반적으로 알려진 스핀넬 페라이트에서 A-B 상호작용이 가장 우세하고 동일 부격자내의 A-A와 B-B 상호작용이 작는데 반하여 A-A 상호작용이 상당히 크게 나타난 것에 주목하고자 한다. 본 연구에서 다른 측면에서 정성적인 해석은 다음의 결과에서도 나타난다. A-A 상호작용과 관련하여 295 K에서 중성자회절에서 나타난 자기 모우먼트 값과  $Fe^{3+}(A)(-2.29 \mu_B)$ ,  $Fe^{3+}(B)(3.81 \mu_B)$  및  $Co^{2+}(B)(2.66 \mu_B)$ 과 매우 밀접하다고 할 수 있다. 여기서 A자리의 자기 모우먼트 값  $Fe^{3+}(A)(-2.29 \mu_B)$ 는

순수한 Fe<sup>3+</sup> 이온의 값 5.0 μ<sub>B</sub> 보다는 상대적으로 B자리보다 많이 감소한 결과이다. 이에 대한 해석을 위하여 이온 간의 거리에 주목하고자 한다. Table I의 Rietveld 정련 결과로부터 이온 간의 거리를 계산하였다. 그 결과 Fe<sup>3+</sup>(A)-O-2, Fe<sup>3+</sup>(B)-O2의 거리는 각각 1.89, 2.01 Å인 것으로 계산되었다. 따라서 A자리 이온이 B자리 이온보다 공유결합이 더 클 것으로 예상할 수 있다. 동시에 A자리에 있는 전자들 입장에서는 산소이온과의 공유결합에 참여하는 정도가 더 크게 되므로 A 부격자의 전자밀도는 감소하게 될 것이다. 이로 인해 감소된 전자밀도로 인해 감소된 자기 모우먼트를 나타내게 된다고 해석된다[22, 23].

본 연구결과에서 보듯이 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>시료의 경우 A-B 초교환 상호작용의 세기는 반강자성이지만 A-A 상호작용도 A-B 상호작용에 비교할 만한 세기임을 알 수 있다. 이는 일반적으로 알려진 Al을 치환하지 않은 CoFe<sub>2.0</sub>O<sub>4</sub> 시료의 경우 A-B 상호작용이 가장 우세하고 A-A, B-B 상호작용의 경우 상대적으로 작다는 것과는 다른 결과이다. 이에 대한 이유는 양이온 분포와 결합하여 다음과 같이 해석된다. 본 연구에서 x-선 및 중성자 회절을 통하여 얻어진 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 시료에 대한 양이온 분포는 [Fe<sup>3+</sup>]<sub>A</sub>[Co<sup>2+</sup>Al<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1.5</sub><sup>3+</sup>]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>로 쓸 수 있다. 여기서 Al 이온은 비자성 이온이므로 A-O-B 상호작용을 약화 시킨다고 해석된다. 그러나 큰 값의 A-A 상호작용의 결과는 어떻게 이해될 수 있을까? 이는 Al 이온이 B자리에 치환되어 들어가게 되고 A자리의 자성이온 입장에서는 대부분이 A-B 상호작용에 참여하면서 산소의 2p 오비탈을 매개로 B쪽의 자성이온과 결합되어있으며 동시에 A-O-A 상호 작용으로 결합되어 있다. 따라서 B자리에 비 자성 이온을 치환함에 따라 A-O-B 상호작용은 감소하게 되고 결국 A자리의 전자 입장에서는 A-A 상호작용에 참여할 확률이 더 커지게 된다. 따라서 A-A 상호작용의 세기가 증대된다고 해석된다 [24, 25].

이상으로 Al이 치환된CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>에 대하여 자기적 성질, 자기구조, 초교환 상호작용에 대하여 연구하였다. 중성자회절 연구결과 CoAl<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>의 시료는 장거리 상호작용을, 자기 구조적으로는 준강자성적 구조를 이루고 있음을 밝혀냈으며 각각의 자기모우먼트는 295 K에서 Fe<sup>3+</sup>(A)(-2.29 μ<sub>B</sub>), Fe<sup>3+</sup>(B)(3.81 μ<sub>B</sub>) 및 Co<sup>2+</sup>(B)(2.66 μ<sub>B</sub>) 임을 밝혀냈다. 중성자 회절에서 나타나는 Fe<sup>3+</sup>(A)의 자기 모우먼트의 약화와 비교적 큰 값의 A-A 상호작용의 세기는 공유결합 효과와 밀접한 연관이 있는 것으로 해석된다. 피스바우어 실험 분석결과 A-B, A-A 상호작용의 경우 반강자성 상호작용으로 초교환 상호작용의 세기는 J<sub>A-B</sub> = -19.3 ± 0.2 k<sub>B</sub>, J<sub>A-A</sub> = -21.6 ± 0.2 k<sub>B</sub>, B-B 상호작용의 경우 J<sub>B-B</sub> = 3.8 ± 0.2 k<sub>B</sub>의 강자성 상호작용을 하는 것으로 밝혀졌다.

## 감사의 글

본 연구는 2005년도 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] L. Bouet, P. Tailhades, and A. Rousset, *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**, 389 (1996).
- [2] W. C. Kim, Y. S. Yi, and C. S. Kim, *J. of Magnetism*, **5**, 111 (2000).
- [3] J. F. Hochpied and M. P. Pieloni, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2472 (2000).
- [4] W. C. Kim, S. J. Kim, U. R. Uhm, and C. S. Kim, *IEEE. Trans. on Mag.*, **37**, 2362 (2001).
- [5] S. W. Lee, G. J. Yang, Y. G. Yoo, S. Y. An, and C. S. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **11**, 168 (2001).
- [6] S. W. Lee, K. J. Woo, and C. S. Kim, *J. of Magnetism*, **9**, 83 (2004).
- [7] B. Zhou, Y. W. Zhang, C. S. Liao, Y. J. Yu, C. H. Yan, L. Y. Chen, and S. Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1188 (2003).
- [8] B. K. Min, S. J. Kim, I. B. Shim, and C. S. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **12**, 1 (2002).
- [9] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.*, **63**, 3777 (1988).
- [10] S. W. Lee and C. S. Kim, *Sae Mulli*, **50**, 147 (2005).
- [11] S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216**, 210 (2000).
- [12] K. S. Baek, E. J. Hahn, and H. N. Ok, *Phys. Rev. B*, **36**, 763 (1987).
- [13] S. J. Kim, B. R. Myoung, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7054 (2003).
- [14] P. M. A. de Bakker, R. E. Vandenberghe, and E. De Grave, *Hyperfine Interactions*, **94**, 2023 (1994).
- [15] S. J. Kim, S. H. Lee, and C. S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4897 (2001).
- [16] S. W. Lee, S. Y. An, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **48**, 75 (2006).
- [17] S. W. Lee, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **48**, 583 (2006).
- [18] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87 (1959).
- [19] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
- [20] C. M. Srivastava, G. Sirinivasan, and N. G. Nanadikar, *Phys. Rev. B*, **19**, 499 (1979).
- [21] R. Chakravarthy, L. M. Rao, S. K. Paranjpe, S. K. Kulshrestha, and S. B. Roy, *Phys. Rev. B*, **43**, 6031 (1991).
- [22] H. M. Palmer and C. Greaves, *Physica B*, **276-278**, 568 (2000).
- [23] W. Bronger and P. Muller, *J. Alloys. Comp.*, **246**, 27 (1997).
- [24] S. W. Lee, B. K. Min, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Kor. Phys. Soc.*, **48**, 925 (2006).
- [25] S. J. Kim, K. D. Jung, and C. S. Kim, *Hyperfine Interactions*, **156-157**, 113, (2004).

## Neutron Diffraction and Mössbauer Studies of Superexchange Interaction on Al Substituted Co-ferrite

Sam Jin Kim, Bo Ra Myoung, and Chul Sung Kim\*

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea*

Kyung Seon Baek

*Department of Physics, College of Liberal Art and Science, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea*

(Received 20 October 2006, in final form 20 December 2006)

Al substituted  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  has been studied with x-ray and neutron diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements.  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  revealed a cubic spinel structure of ferrimagnetic long range ordering at room temperature, with magnetic moments of  $\text{Fe}^{3+}(\text{A})(-2.29 \mu_{\text{B}})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{B})(3.81 \mu_{\text{B}})$ ,  $\text{Co}^{2+}(\text{B})(2.66 \mu_{\text{B}})$ , respectively. The temperature dependence of the magnetic hyperfine field in  $^{57}\text{Fe}$  nuclei at the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites was analyzed based on the Néel theory of magnetism. In the sample of  $\text{CoAl}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ , the intersublattice A-B interaction and intrasublattice A-A superexchange interaction were antiferromagnetic with strengths of  $J_{\text{A-B}} = -19.3 \pm 0.2 k_{\text{B}}$  and  $J_{\text{A-A}} = -21.6 \pm 0.2 k_{\text{B}}$ , respectively, while the intrasublattice B-B superexchange interaction was found to be ferromagnetic with a strength of  $J_{\text{B-B}} = 3.8 \pm 0.2 k_{\text{B}}$ .

**Keywords :** Mössbauer spectroscopy, superexchange interaction, neutron diffraction, Al substituted Co-ferrite