

Ba-Ferrite 단결정의 자기적 특성에 관한 뫼스바우어 분광학적 연구

서정철*

원광대학교 반도체·광디스플레이학부, 익산, 570-749

지성훈 · 홍양기

Department of Electrical and Computer Engineering, University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama 356487-0286

(2007년 1월 17일 받음, 2007년 2월 15일 최종수정본 받음)

Ba-ferrite 단결정을 제조하여 자기적 성질을 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 단결정 시료를 c-축 방향으로 얇게 절단하고 그 면에 감마선을 조사한 결과 결정 전체에 걸쳐 Fe 이온의 스핀 방향이 c-축과 일치함을 확인하였다. 온도에 따른 초미세자극장의 감소 추세는 입자상태와 거의 비슷하였으며 결정 내 Fe원자의 이온 상태 역시 일치하였다. 결정구조는 Magnetoplumbite로서 결정상수는 $a_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.198 \text{ \AA}$ 로 정되었으며 그 외의 다른 상은 존재하지 않는 것으로 나타났다. Mössbauer spectrum은 결정 내에 존재하는 Fe의 자리에 따라 5개의 각각의 다른 subspectrum이 존재하였는데 감마선의 방향이 c-축과 일치하여 모든 자리에서 4개의 공명흡수선만이 존재하였다. 따라서 결정의 형태는 전체적으로 단일상으로 형성되었음을 확인하였고 여분의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 등은 존재하지 않음을 명확히 하였다. 자기이력곡선을 통하여 실온상태에서 포화자기모멘트는 70.71 emu/g , 보자력이 320 Oe 의 값으로 측정되었다.

주제어 : Ba-ferrite 단결정, Mössbauer spectrum, 스핀방향, 결정구조, 보자력

I. 서 론

Hexagonal Ba-ferrite는 화학적 안정성이 높고 내구성이 강하며 매우 큰 결정자기이방성을 가지고 있어 자기기록 매체로 각광을 받고 있다[1, 2]. Ba-ferrite의 자기적 성질에 관해서는 그 동안 많은 연구가 진행되어 왔으며 그 결과 결정 내에서 Fe^{3+} 이온만이 유일하게 자성을 가지며 5가지의 상이한 위치를 점유하고 있는 것으로 밝혀졌다[3, 4]. 또한 스핀 방향은 모두 육방정의 c 축과 나란하고 이들 사이에 초 교환력이 존재하여 동일 또는 반대로 정렬되어있다. 단결정으로 제조된 Ba-ferrite에 관하여도 많은 관심을 가지고 연구되었는데, 제조 기술에 따라 결정의 크기와 완벽성이 결정되고 자기적 성질에 차이를 보일 것으로 기대된다[5, 6]. 특히 근래에는 박막 형태의 단결정을 제조하여 그 특성을 조사하는 연구가 진행되고 있다. 따라서 bulk 상태의 단결정에서 결정 및 자기적 특성에 관한 연구와 아울러 박막 단결정이 가지는 특성을 분석, 비교하는 연구는 매우 흥미로운 일이다.

본 연구에서는 Ba-ferrite 단결정을 Mössbauer spectrum 측정이 가능하도록 큰 크기로 제조하여 감마선의 방향을 결정의 특정방향으로 일치시켜 결정의 상태와 스핀의 방향을 정확히 측정하는 연구를 하고자 한다. 또한 거시적 측정인 자기이력곡선을 분석하여 미시적 연구를 통하여 예상되는 결과

를 얻을 수 있는지 실험하고자 한다.

II. 실험 방법

Ba-ferrite 단결정을 박막을 self flux method로 제조하였다. 결정의 균일화를 위하여 여러 가지 방법으로 열처리 온도를 조절한 결과 Fig. 1에서와 같이 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도의 고온에서 서냉하는 과정을 통하여 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 이상의 크기를 가진 단결정을 제조하는데 성공하였다.

결정의 형성은 전자현미경으로 확대하여 표면의 형태를 조사하고 원소의 성분을 분석하였으며 전체적인 결정의 크기는

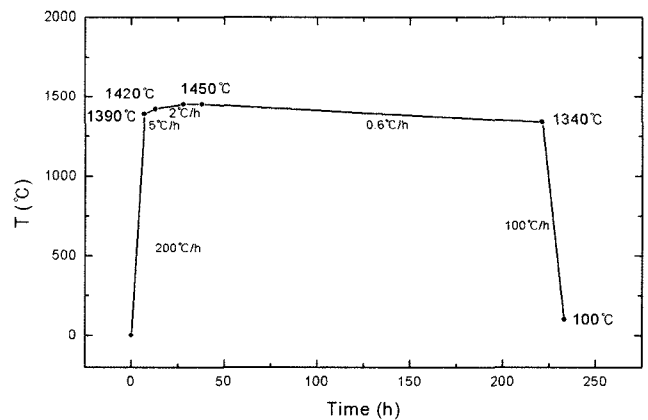


Fig. 1. Crucible diagram.

*Tel: (063) 850-6195, E-mail: jcsur@wonkwang.ac.kr

x-선 회절분석을 통하여 결정상수는 $a_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.198 \text{ \AA}$ 로 측정되었다.

Mössbauer spectrum 측정은 단결정 시료의 c-축 면을 따라 가능한 얇게 절단하여 면에 수직방향으로 감마선을 조사하여 측정하였다. 또한 온도를 Curie 온도 이상으로 올리면서 온도에 따른 자기장 세기의 감소 추세를 분석하였고 Curie 온도를 측정하였다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 감마선 원으로는 Rh에 확산시킨 50 mCi의 ^{57}Co 단일선을 사용하였고, detector는 Kr 가스를 이용한 비례계수기에 1950 V의 전압을 인가하여 사용하였다. 또한 자기력곡선을 측정하여 보자력, 자화율, 포화자화 등 거시적인 자성 특성을 측정, 비교하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 전자현미경으로 시료 표면을 확대한 모습이다. 결정의 c-축을 따라 절단한 표면으로서 결정 층이 굴곡 없이 고르게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3는 결정의 표면상의 한 점에서 성분 분석한 결과를 나타낸 것으로 특별한

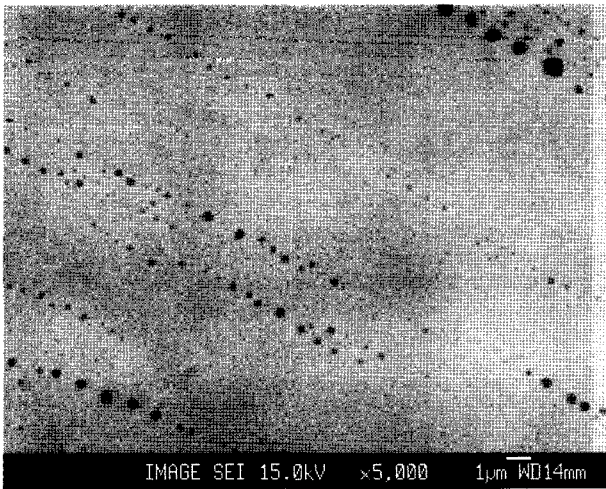


Fig. 2. SEM images of Ba-ferrite crystal on the surface.

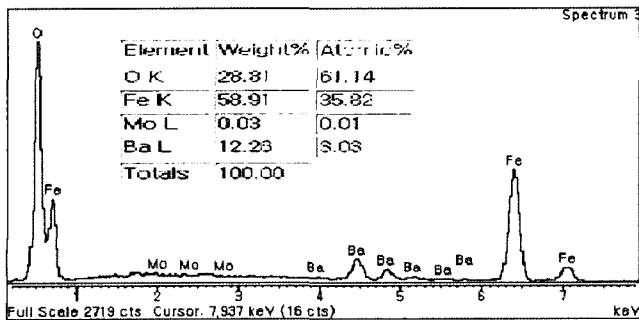


Fig. 3. EDX on the Ba-ferrite crystal.

불순물이 포함되어있지 않으면서 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 의 비율 조건을 만족시키고 있다.

Mössbauer spectrometer 측정을 위한 시료를 2가지 종류로 구분하여 만들었는데 우선, 단결정을 분쇄하여 적당한 크기의 분말로 만들어 일반적인 측정과정으로 측정하였고, 또 다른 방법으로는 c-축 방향으로 판상의 결정을 이루어 쉽게 분리되는 현상을 이용하여 c-축에 수직인 단면을 가지는 얇은 판에 감마선을 수직으로 조사하여 spectrum을 얻었다. Fig. 4은 분말 상태로 측정한 Mössbauer spectrum 으로 Fe의 자리s 별로 각각의 sextet가 3:2:1의 세기를 갖고 대칭으로 형성되어 있다. Fig. 5에서는 단결정 표면에 감마선을 수직방향으로 조사하여 측정한 Mössbauer spectrum을 나타내고 있다. 스펙트럼의 전체적인 모양은 일반적인 Ba-ferrite bulk 상태와 유사하며 자성의 크기도 크게 달라지지 않았다. 그러나 각 공명 흡수선의 면적에서는 큰 변화를 보이고 있다[6].

분말의 경우와 달리 단결정 시료에서는 공명흡수선의 수가 대폭 감소하였다. Ba-ferrite 결정에 존재하는 Fe 이온의 자리

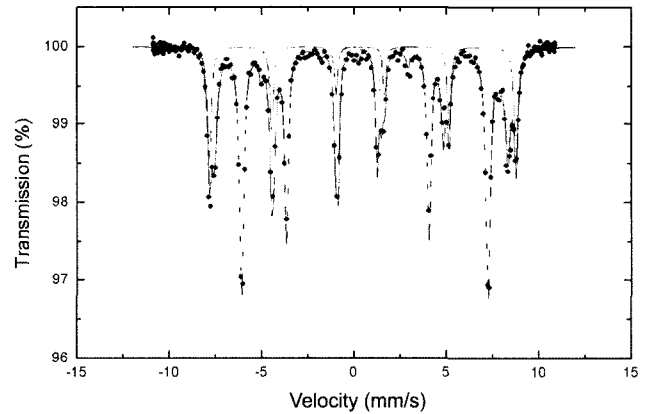


Fig. 4. Mössbauer spectra of Ba-ferrite powder at room temperature.

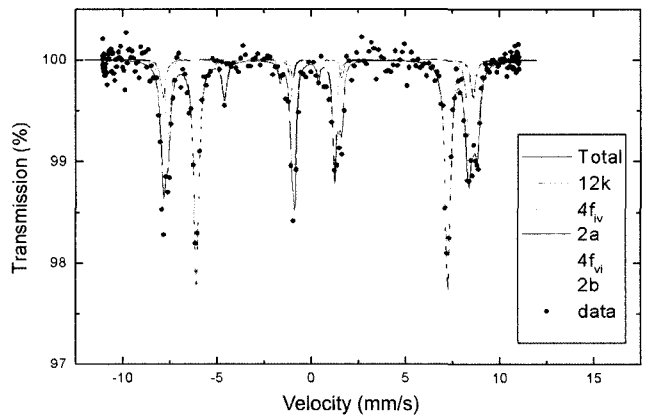


Fig. 5. Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at room temperature.

Table I. Angular dependence of the transition probability and relative intensities in Mössbauer spectrum.

Position	Intensity	$\theta=0$	$\theta=90$
1	$1/2(1 + \cos^2\theta)$	3	3
2	$2/3\sin^2\theta$	0	4
3	$1/6(1 + \cos^2\theta)$	1	1
4	$1/6(1 + \cos^2\theta)$	1	1
5	$2/3\sin^2\theta$	0	4
6	$1/2(1 + \cos^2\theta)$	3	3

는 모두 5개로 각각 12k, 4f_{IV}, 4f_{VI}, 2a, 2b로 명명되었다. 분말 시료에서는 이들 5개의 Fe 자리에서 각각 6개의 공명흡수선 존재하였으나 단결정 시료에서는 4개의 공명 흡수선만이 존재하고 있다[4]. 즉 6개의 공명흡수선 중에서 2, 5번째 흡수선이 사라지고 단지 1, 3, 4, 6번째 흡수선이 존재하고 있다.

원자핵에서 감마선 공명흡수가 일어나는 과정에서 원자핵의 초미세자기장과 감마선의 방향에 따라 방출 또는 흡수율이 달라진다. 감마선 방향에 대한 초미세자기장의 방향에 대하여 방출 또는 흡수확률은 Table I의 Intensity란에 제시된 식에 의하여 결정된다. 따라서 Mössbauer 공명흡수선의 세기는 확률 공식에 비례하며, 특별히 감마선이 초미세자기장과 평행을 이룰 경우 면적비는 좌우대칭으로 1, 2, 3번 위치에서 3:0:1이 되고 서로 수직일 경우 3:4:1이 된다. 또한 분말 시료의 초미세자기장의 방향이 여러 가지로 임의 분포되어 있을 경우 평균값을 구해보면 공명흡수선의 세기가 3:2:1로 된다[7].

Ba-ferrite 단결정에서 측정된 스펙트럼의 상대적 면적비는 3:0:1로서 Table I에서 제시된 값과 비교할 때 $\theta=0$ 와 정확히 일치된다. 따라서 감마선과 초미세자기장의 방향이 일치하며 감마선을 결정의 c-축에 나란히 조사하였으므로 결정 내에서 초미세자기장의 방향이 c-축을 향하며 결정 전체가 하

Table II. Mössbauer parameters.

Site	Parameters	300 K	500 K	600 K	700 K
12k	Hyperfine field (T)	41.35	27.64	21.23	0.00
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.393	0.373	0.439	0.396
	Isomer shift (mm/s)	0.378	0.224	0.138	0.110
4f(iv)	Hyperfine field (T)	49.48	41.07	33.12	0.00
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.186	0.113	0.119	0.152
	Isomer shift (mm/s)	0.293	0.219	0.112	0.170
2a	Hyperfine field (T)	51.01	40.30	32.57	0.00
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.048	0.047	0.096	0.36
	Isomer shift (mm/s)	0.351	0.127	0.410	0.170
4f(vi)	Hyperfine field (T)	51.71	42.90	33.96	0.00
	Quadrupole splitting (mm/s)	0.178	0.591	0.062	0.410
	Isomer shift (mm/s)	0.400	0.434	0.154	0.05
2b	Hyperfine field (T)	39.88	31.46	23.56	0.00
	Quadrupole splitting (mm/s)	2.472	2.411	1.183	2.17
	Isomer shift (mm/s)	0.599	0.363	0.598	0.04

나의 단일구조임을 알 수 있다.

Mössbauer spectrum을 실내온도에서부터 Curie 온도 이상까지 여러 온도에서 측정한 결과 690 K 근방에서 초미세자기장이 0이 되어 그 이상에서는 전기사중극자 분열에 의한 single 또는 double 선이 Fig. 6에서와 같이 나타났다. 몇몇 온도에서의 분석 결과를 Table II에 정리하였다.

Parameter 값은 Fe 원자의 자리별로 초미세자기장 (hyperfine field), 사중극자 이동(quadrupole shift), 이성질체 이동(isomer shift) 값을 몇몇 온도에서 나타낸 것으로 일반적인 Ba-ferrite와 일치하며 Fe 이온상태는 3+임을 확인하였다. 특히 2b 자리에서는 trigonal interstitial 자리로서 대칭성이 크게 변화되어 전기사중극자 분열 값이 매우 크게 나타남을 확인할 수 있었다[8].

초미세자기장의 온도에 따른 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 온도 증가에 따라 점차 감소하다가 700 K에서는 완전히 사라졌으며 감소추세에 따라 690 K 근방에서 Curie 온도를 결정

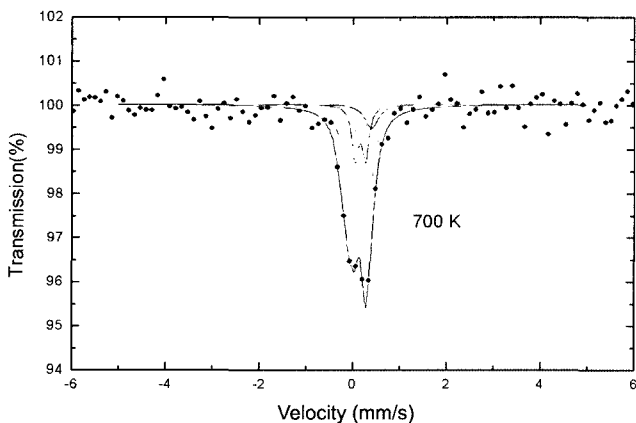


Fig. 6. Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at 700 K.

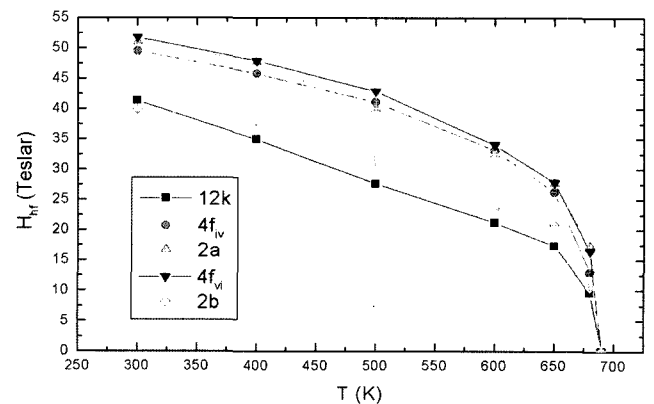


Fig. 7. Temperature dependence of the hyperfine field in Ba-ferrite single crystal.

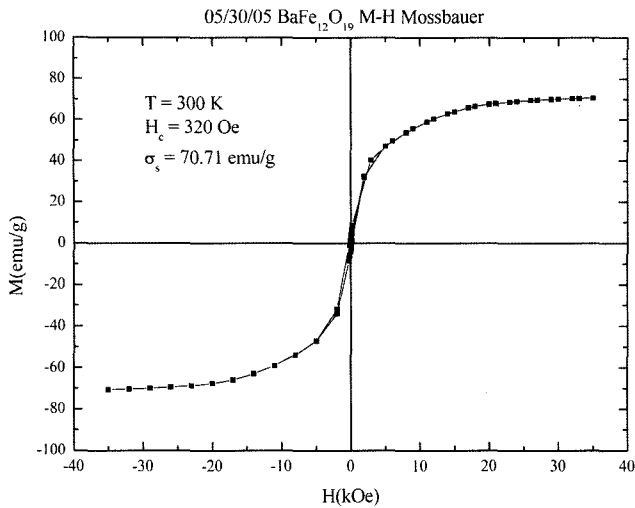


Fig. 8. Hysteresis behavior measured with the applied field parallel to the c-axis in Ba-ferrite single crystal.

하였다[9].

Fig. 8에서는 c-축에 나란하게 외부자기장을 가한 자기이력 곡선을 보여주고 있다. 300 K에서 포화자화의 크기는 70.71 emu/g로서 매우 큰 값을 가지는 반면 보자력은 320 Oe의 매우 작은 값을 나타내어 자기용이축에 대한 스핀의 정렬이 결정 전체에서 일정하게 이루어짐을 볼 수 있다[10].

IV. 결 론

Ba-ferrite 단결정을 제조하여 자기적 성질을 뫼스바우어 분광법 등으로 연구하여 결정의 상태, Fe 이온의 스핀 방향, 온도에 따른 초미세자기장의 감소, 자기이력곡선의 형태 등을 연구하였다.

결정구조는 Magnetoplumbite로서 결정상수는 $a_0 = 5.892 \text{ \AA}$,

$b_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.198 \text{ \AA}$ 로 측정되었으며 그 외의 다른 상은 존재하지 않는 것으로 나타났다.

Mössbauer spectrum은 결정의 c-축을 따라서 감마선을 조사하여 측정한 결과 결정 내에 존재하는 5개의 Fe 자리에서 각각 spectrum이 존재하였고, 각 자리에서 4개의 공명흡수선만이 나타났다. 따라서 결정은 전체적으로 단일 구조를 취하고 있음을 확인하였고 여분의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 등의 다른 상은 존재하지 않음을 명확히 하였다.

자기이력곡선을 통하여 실온상태에서 포화자기모멘트는 70.71 emu/g, 보자력이 320 Oe의 값으로 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 원광대학교 교비지원에 의해 연구됨.

참고문헌

- [1] R. W. Chantrell and K. O'Grady, J. Phys. D: Appl. Phys., **25**, 1 (1992).
- [2] Y. K. Hong and H. S. Jung, J. Appl. Phys., **85**, 5549 (1999).
- [3] X. Sui, M. Scherge, M. H. Kryder, J. E. Snyder, V. G. Harris and N. C. Koon, J. Magn. Magn. Mater., **155**, 132 (1996).
- [4] G. J. Long and F. Grandjean, Mössbauer spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science. 3, Plenum, New York (1993) pp. 25-34.
- [5] S. H. Gee, Y. K. Hong and F. J. Jeffers, IEEE Trans. Magn., **41**, 4353 (2005).
- [6] X. Z. Zhou and A. H. Morrish, J. Appl. Phys., **11**, 5556 (1994).
- [7] A. R. Admonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, pp. 57-62 (1960).
- [9] N. F. Fushikami, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 760 (1965).
- [10] J. J. van Loef, Physica, **32**, 2102 (1966).

Mössbauer Studies of the Magnetic Properties in Ba-ferrite Single Crystal

J. C. Sur*

Department of Microelectronics and Display Technology, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

S. H. Gee and Y. K. Hong

Department of Electrical and Computer Engineering, University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487-0286

(Received 17 January 2007, in final form 15 February 2007)

Ba-Ferrite single crystals were prepared and characterized by X-ray, SEM and Mössbauer spectroscopy. The single crystal layers were cut in the c-axis and radiated to the surface by γ -rays for Mössbauer spectroscopy. We found out that the spin states in Fe atoms were parallel to the γ -ray direction. The temperature dependence of the hyperfine field is almost similar to that of powder samples. The crystal structure is a Magnetoplumbite without any other phases and the lattice parameters are found out with $a_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.892 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.198 \text{ \AA}$. Mössbauer spectra in single crystal have 5 sets of 4 absorption lines in each Fe site when the γ -rays have the same radiation direction with the c-axis in the crystal, which mean that the whole crystal bulk formed only one crystal and same spin direction. The hysteresis curve shows the saturation moment and coercive force of 70.71 emu/g and 320 Oe respectively.

Keywords : Ba-ferrite single crystal, Mössbauer spectrum, spin direction, crystal structure, coercive force