

Ba-Ferrite 단결정의 자기적 및 열적 현상에 관한 미시적 연구

서정철* · 최정완

원광대학교 반도체·디스플레이학부, 익산, 570-749

(2009년 7월 15일 받음, 2009년 7월 29일 최종수정본 받음, 2009년 7월 29일 게재확정)

Ba-ferrite 단결정을 제조하여 자기적 성질을 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 단결정 시료를 c-축 방향으로 얇게 절단하고 그 면에 감마선을 조사한 결과 Fe 이온의 스핀방향이 c-축과 일치하였고 시료 전체에 걸쳐 단일 결정체임을 확인하였다. 특히 감마선이 스핀과 나란한 경우 Mössbauer 흡수선 중에서 결정 내에 존재하는 Fe의 5개 자리 중에서 단지 4개 자리에서만 공명흡수선이 존재하였고 2b 자리에서는 전혀 공명흡수가 일어나지 않았다. 2b 자리에서의 공명흡수가 일어나지 않는 이유는 대칭성이 있는 2개의 우물 형 위치에너지의 중심 사이를 Fe 이온이 매우 빠른 속도로 c-축을 따라 진동하는 것으로 설명할 수 있다.

주제어 : Ba-ferrite 단결정, Mössbauer 흡수선, 스핀방향, 2b 자리, 이온진동

I. 서 론

M-type Ba-ferrite는 magneto plumbite형 육방정의 결정구조를 가지고 있으며 안정된 화합물을 이루고, 원료가 풍부하면서도 우수한 자기적 특성을 나타내어 매우 중요한 자성물질 중 하나로 인정받고 있다[1]. 또한 근래에는 여러 가지 모양을 가진 나노 크기의 입자 제조가 가능하여 이들을 고밀도 자기기록 매체 등으로 활용할 가능성이 높아지고 있다[2]. Ba-ferrite는 결정의 c-축을 자기용이 축으로 하는 매우 큰 단일 자기이방성을 가지고 있어 큰 보자력의 원인이 되고 있다. 결정구조는 매우 복잡하여 자성을 나타내는 Fe 이온이 위치하는 자리수는 5가지에 달하고 각각의 위치에서 자기적 성질이 큰 차이를 보이고 있다[3, 4]. 따라서 거시적인 자성의 측정으로는 이들이 나타내는 특성을 구체적으로 밝히기가 어렵고 아직까지 자기적 성질의 근원에 대한 이해가 매우 부족한 상황이다. 특히 Fe 이온이 자리하는 대칭성에 따라 자기적 성질이 크게 달라지는데, 그중에서 2b 자리의 대칭성은 다른 자리에 비하여 매우 독특한 형태를 지니고 있고 매우 특이한 자기적 및 열적 현상을 나타내고 있다[5]. 본 연구에서는 Ba-ferrite를 Mössbauer spectrum 측정이 가능한 정도의 비교적 큰 단결정으로 제조하여 이온의 스핀 방향을 시료 전체적으로 통일하고 이 상태에서 여러 방향으로의 상호작용을 시도하여 Fe 이온의 자기적 및 열적 현상을 미시적으로 분석하고자 한다. 특히 단결정을 Mössbauer spectrum으로 측정할 경우 공명흡수율이 원자의 열 진동 형태에 따라 달리 나올 수 있어서 결정방향에 따른 진동의 형태를 세밀하게 관측할 수 있다.

II. 실험 방법

Ba-ferrite 단결정을 Self Flux Method로 제조하였다[6]. 결정의 균일화를 위한 최적의 조건인 1450 °C 정도의 고온에서 서냉하여 1 cm² 정도 크기를 가진 단결정을 제조하는데 성공하였다. 결정의 형태는 분말 시료를 x-선 회절분석을 통하여 측정하였으며 결정상수는 $a_0 = 5.89 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.89 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.2 \text{ \AA}$ 으로 결정되었다.

단결정 시료의 c-축 면을 따라 얇게 절단하여 가능한 균일한 두께가 되도록 하였으며 평균 10 μm 정도로 가공하여 Mössbauer spectrum 측정이 가능하도록 하였다. 감마선의 조사 방향을 결정의 c-축에 대하여 여러 각으로 변화하여 시도하였고 이론적으로 구한 결과와 비교 분석하였다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 감마선 원로는 Rh에 확산시킨 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였고, detector는 Kr 가스를 이용한 비례계수기에 1850 V의 전압을 인가하여 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Mössbauer spectrum 측정을 위한 시료를 2가지 종류로 구분하였는데 우선, 단결정을 분쇄하여 만든 분말 시료와 c-축 단면으로 두께 100 μm 의 얇은 판 모양으로 가공된 단결정 시료이다. 분말 상태로 측정된 Mössbauer spectrum에서는 Fe의 모든 자리에서 sextet가 측정되었다. Ba-ferrite 결정에 존재하는 Fe 이온의 자리는 모두 5개로 각각 12k, 4f_{IV}, 4f_{VI}, 2a, 2b로 명명된다[7]. 분말 시료에서는 스핀의 방향이 감마선에 임의로 분포되어 이론상 5개의 Fe 자리에서 각각의 공명흡수선(sextet)이 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3의 면적 비율로 존재하

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

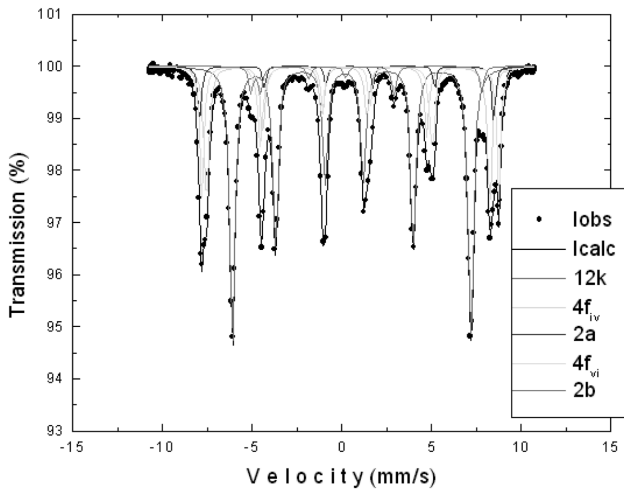


Fig. 1. Mössbauer spectra of Ba-ferrite powder at room temperature.

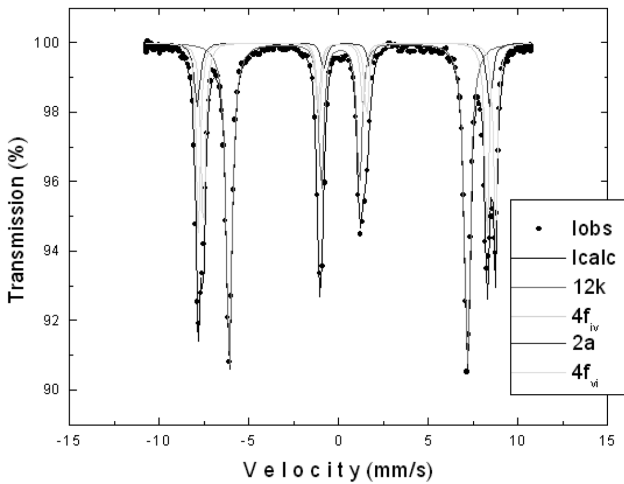


Fig. 2. Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at room temperature.

게 된다. Fig. 1은 분말 상태로 측정된 Mössbauer spectrum으로 Fe 이온의 자리별로 각각의 sextet가 대략 3 : 2 : 1 근방의 세기를 갖고 대칭으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

분말 시료의 경우와 달리 단결정 시료에서는 감마선을 결정 c축에 나란하게($\theta = 0$) 조사한 결과 Fig. 2에서와 같이 공명흡수선의 수가 대폭 감소하였다. 모든 Fe 이온에서 일반적으로 존재하는 6개의 공명흡수선 중에서 2, 5번째 흡수선이 사라지고 단지 1, 3, 4, 6번째 흡수선만이 존재하고 있다. 그런데 특이하게도 분말시료에서 존재하였던 2b 자리에서는 공명흡수선이 2, 5번째만 사라진 것이 아니라 1, 3, 4, 6번째 흡수선까지도 전혀 나타나지 않고 있다.

원자핵의 감마선 공명흡수가 일어나는 과정에서 핵의 초미세자기장과 감마선의 조사방향에 따라 방출 또는 흡수율이 달라진다. 감마선 방향에 대한 초미세자기장의 방향 θ 에 대해

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

Position	Intensity	$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$	$\theta = \pi/2$
1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$	3	3	3
2	$\frac{2}{3}\sin^2\theta$	0	1.32	4
3	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2\theta)$	1	1	1
4	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2\theta)$	1	1	1
5	$\frac{2}{3}\sin^2\theta$	0	1.32	4
6	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$	3	3	3

여 방출 또는 흡수확률은 Table I의 Intensity란에 제시된 이론식에 의하여 결정된다. 실제 측정에서 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 시료에서는 감마선에 대한 초미세자기장의 방향이 여러 가지로 임의 분포되므로 모든 방향에 대한 평균값을 구해보면 그 세기가 3 : 2 : 1로 된다[8].

1번째 흡수선과 3번째 흡수선의 비는 항상 3 : 1 이므로 1번째 흡수선에 대한 2번째 흡수선의 비율을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$R = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{3} \frac{\sin^2\theta}{1 + \cos^2\theta} \quad (1)$$

그러면 공명흡수선의 면적비는 3 : R : 1로서 측정을 통하여 얻어진 R의 값으로 감마선과 초미세자기장 사이의 방향을 알 수 있게 된다.

Ba-ferrite 단결정 시료에서 $\theta = 0$ 의 경우 측정된 스펙트럼의 상대적 면적비 R은 0이 되어 Table I에서 제시된 값과 비교할 때 정확히 일치된다. 따라서 감마선과 초미세자기장의 방향이 나란하며, 감마선을 결정의 c-축으로 조사하였으므로 결정 내에서 이온의 스핀 방향은 시료 전체에 걸쳐서 모두 동일하고 결국 전체가 하나의 단일 결정체임을 알 수 있다.

그러나 $\theta = 0$ 에서 2b 자리에 해당하는 공명흡수선이 2, 5번째뿐만 아니라 1, 3, 4, 6번째에서도 전혀 나타나지 않고 있다는 것은 매우 특이한 현상이다. 분말시료에서는 존재하였던 공명흡수선이 원래 있던 위치에서 사라진 것에 대하여 다음의 2가지로 유추할 수 있다. 첫째, 2b 자리의 공명흡수가 전혀 일어나지 않아서 사라진 경우, 둘째, 공명흡수선의 위치가 변화하여 다른 흡수선에 포함될 경우를 예로 들 수 있다.

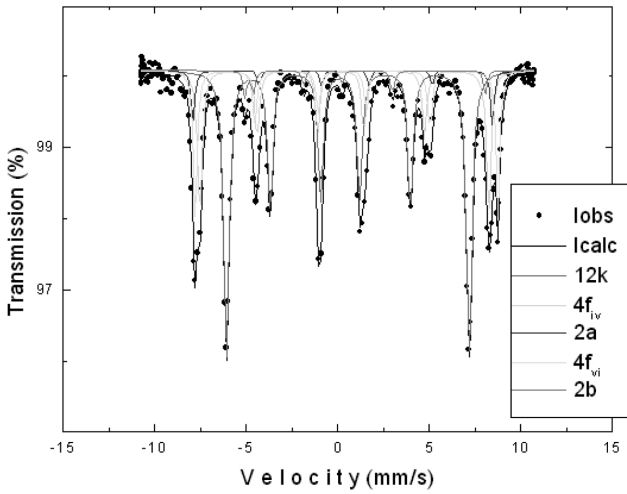


Fig. 3. Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at room temperature when the gamma-ray has the $\theta = \pi/4$ direction with c-axis.

이 두 가지 가정에서 어느 경우에 해당하는지를 확인하기 위하여 θ 의 값을 변화시켜 측정한 결과 Fig. 3에서와 같이 $\theta = \pi/4$ 에서 2b 자리에 해당하는 흡수선이 나타났고 그 위치가 분말시료에서와 일치하고 있다. 따라서 흡수선의 위치가 변화되지는 않았음을 확인할 수 있고 두 번째 가정은 배제된다. 그러면 결국 첫 번째 가정에서와 같이 2b 자리의 공명흡수가 $\theta = 0$ 에서는 전혀 일어나지 않는다고 볼 수 있다.

Mössbauer Effect 이론에서 공명흡수가 일어나는 확률은 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$f = e^{-k \langle x^2 \rangle} \quad (2)$$

여기서 k 는 감마선의 파수이고 x 는 이온의 감마선 방향으로의 변위를 나타낸다. 따라서 원자가 감마선 방향으로 진동이 심할수록 공명흡수율이 떨어지게 된다. 실험 결과를 이 이론에 적용하면 2b 자리에서 Fe 이온의 진동이 다른 방향에 비하여 특별히 결정의 c-축 방향으로 대단히 크게 일어나고 있다고 결론을 내릴 수 있다. 결정구조에서 2b 자리는 trigonal bipyramidal 자리로서 대칭성이 심하게 일그러져 전기사중극자 분열값이 Table II에서와 같이 2.22 mm/s로 매우 큰 값을 갖고 있다. 따라서 다른 자리에서 일어나는 열진동과는 형태가 많이 다를 수 있다고 유추할 수 있다. 하지만 Mössbauer spectrum의 공명흡수가 완전히 사라지는 정도의 진동은 매우 드문 경우이다. 그렇다면 현재 2b 자리에서 일어나는 진동은 단순한 형태의 열진동이 아니고 그 보다는 변위가 훨씬 커서 공명흡수가 일어날 확률이 거의 무시할 수 있을 정도가 되어야 할 것이다. X. Obradors[5] 등이 x-선 결정구조분석을 통하여 2b인 trigonal bipyramidal 자리의 중심에 Fe 이온이

Table II. Mössbauer parameters.

Site	Parameters	분말시료	단결정	
			$\theta = 0$	$\theta = \pi/4$
12k	Hyperfine field (T)	41.2	41.1	41.1
	Quadrupole shift (mm/s)	0.20	0.21	0.20
	Isomer shift (mm/s)	0.33	0.31	0.33
	$R = A2/A1$	0.65	0.00	0.49
4f(iv)	Hyperfine field (T)	49.0	49.0	48.9
	Quadrupole shift (mm/s)	0.09	0.12	0.09
	Isomer shift (mm/s)	0.22	0.22	0.25
2a	Hyperfine field (T)	50.8	50.5	50.68
	Quadrupole shift (mm/s)	-0.08	-0.10	-0.08
	Isomer shift (mm/s)	0.33	0.35	0.34
4f(vi)	Hyperfine field (T)	51.3	51.3	51.3
	Quadrupole shift (mm/s)	0.10	0.10	0.10
	Isomer shift (mm/s)	0.35	0.34	0.35
2b	Hyperfine field (T)	39.9	-	40.4
	Quadrupole shift (mm/s)	2.22	-	2.31
	Isomer shift (mm/s)	0.25	-	0.30

위치하지 않고 대칭이 되는 2개의 동일 위치에너지를 갖는 자리에 존재할 수 있음을 보였다. 또한 실온 근방에서는 Fe 이온이 두 지점 사이를 진동할 수 있다고 하였다. 따라서 Fe 이온이 열진동시의 변위보다 훨씬 더 큰 두 지점사이를 빠른 속도로 왕복운동을 한다면 공명흡수가 거의 완전히 사라질 수 있게 된다.

Mössbauer spectrum을 통하여 측정된 값들을 Table II에 나타내었다. Fe 이온은 모든 자리에서 3+ 이온상태를 가지고 있고 2b 자리를 제외한 모든 자리에서는 Octahedral 또는 Tetrahedral 자리를 유지하고 있는 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

Ba-ferrite 단결정을 제조하여 자기적 성질을 Mössbauer 분광법 등으로 연구하여 Fe 이온의 형태에 관하여 미시적으로 연구하였다.

Mössbauer 측정에서 결정의 c-축을 따라 감마선을 조사한 결과 공명흡수선의 2, 5번째가 제외된 1, 3, 4, 6번째만이 나타나고 있어 시료 전체가 하나의 단결정임을 확인할 수 있고 원자의 스핀 방향이 c-축과 일치함을 알 수 있었다. 그러나 특이하게 5개의 Fe 자리 중에서 2b 자리에서는 공명흡수선이 발견되지 않았고 감마선의 방향을 바꾼 경우에는 원래의 위치에서 존재하고 있음을 확인하였다. 따라서 Ba-ferrite 단결정에서 2b 자리의 Fe 이온의 진동이 다른 방향에 비하여 결정의 c-축으로 매우 심하게 이루어지고 있음을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 원광대학교의 교비 지원에 의해 수행됨.

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] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, and J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.*, **56**, 171 (1985).
- [6] L. T. Corredor, D. A. Landinez Tellez, Jairo Rojas, and J. Albino Aguiar, *Brazilian J. Phys.*, **33**, 4, 733 (2003).
- [7] V. D. Townes, J. H. Fang, and A. S. Perotta, *Z. Krist.*, **125**, 437 (1967).
- [8] A. R. Admonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, (1960) pp. 57~62.

Microscopic Studies of the Magnetic and Thermal Properties in Ba-ferrite Single Crystal

J. C. Sur* and J. W. Choi

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

(Received 15 July 2009, Received in final form 29 July 2009, Accepted 29 July 2009)

Ba-Ferrite single crystals were prepared and the magnetic and thermal properties were characterized by Mössbauer spectroscopy. The single crystal layer was 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 ions were parallel to the γ -rays direction and the whole crystal bulk formed only one crystal with the same spin direction. Mössbauer spectra in single crystal have only 4 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, and there was no 2b-site spectrum. The zero absorption of 2b-site means that there was a fast diffusion motion in a double-well atomic potential at room temperature, in which bipyramidal Fe ions have the two minima at each side mirror plane.

Keywords : Ba-ferrite single crystal, Mössbauer spectrum, spin direction, 2b-site, diffusion motion