

비화학량론적 치환형 페라이트 $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ 계의 자기적 상태 연구

최 승 한

경산대학교 물리학과

A Study on Magnetic State of Nonstoichiometric Substituted Ferrite $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ System.

Seung-Han Choi

Department of Physics, Kyungsan University, Kyungsan 712-240.

초 록 비화학량론적 치환형 페라이트 $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ 계의 자기적 상태를 Mössbauer 분광법과 SQUID를 이용해 조사 하였다. 실온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 $x=0.2$ 경우 잘 정렬된 두개의 Zeeman 패턴을 보이고 $x=0.4$ 경우 두개의 Zeeman 패턴과 이중선이 중첩되어 나타난다. 이중선의 근원은 치환 및 온도의존성을 고려할때 초상자성 cluster에 의한 것으로 보여지며 Neel's collinear 모델과는 현저한 차이를 보이는 희석된 페라이트의 특성을 갖는다. 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 매우 다양한 형태를 보이며 초상자성 cluster의 freezing에 그 원인을 두고 있다. 그 영향으로 온도가 내려감에 따라 다입계적인 자기적 상태를 갖는다. SQUID 측정으로 얻어진 자화값이 50K 이하에서 급격히 감소하였는데 이것은 스핀 freezing과 초상자성 효과를 포함하는 스핀 canting의 효과로 설명되어 진다.

Abstract The magnetic states of nonstoichiometric substituted ferrite $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ system have been investigated using Mössbauer spectroscopy and SQUID. The Mössbauer spectra at room temperature show well-defined two Zeeman patterns for $x=0.2$, superpositions of two Zeeman patterns and a doublet for $x=0.4$. The doublet peak seems to be originated from the superparamagnetic clusters. The system shows significant departures from the Neel's collinear model and seems to be the diluted ferrites. The Mössbauer spectra below R.T show various and complicated patterns, which can be explained by freezing of the superparamagnetic clusters. On cooling, magnetic states of the system may be various and multicritical. Resulting from SQUID measurements, there was an unexpected dip in magnetization curves below 50K. It was interpreted as an effect of spin canting including spin freezing or collective spin behavior.

1. 서 론

페라이트는 이온화합물로서 이들의 자기적 특성은 내부에 포함된 자성 이온의 종류 및 분포 성향에 따라 다양하게 나타나므로 자성 재료로서의 응용 가치가 매우 높다¹⁾. 일반적으로 가장 오래되고 가장 새로운 자성재료로 평가되는 페라이트의 자기적 특성은 온도 의존성과 조성에 주로 기인되는 고유(intrinsic) 특성과 소결체의 미세구조에 좌우되는 비고유

(extrinsic) 특성으로 나눌 수 있다. 또한 치환형 페라이트는²⁾ 치환되는 이온의 종류와 방법에 따라 부격자내(intrasublattice)와 부격자간(intersublattice)의 상호작용 에너지와 유효 스핀모멘트를 변화시킬 수 있는 특성을 갖는다. 특히 비자성 원자 또는 이온으로 충분히 치환된 희석된계(diluted system)는 Neel의 collinear 모델로 설명되어지는 기존의 페라이트와는 현저한 차이를 보이며 이러한 계의 상당수는³⁾ 무질서한 자기적 상을 나타낸다. 즉,

자기적 상태가 고전적인 준강자성 특성 외에 국소적으로 경사진 스핀(local canted spin) 상태, spin glass 및 semi spin glass라 불리우는 새로운 형태의 다양한 자기적 질서를 보이는 것으로 알려져 있다^{2), 4)}.

페라이트가 산업적으로 유용한 재료로 발전된 이후 페라이트를 이해할 수 있는 이론적, 실험적 연구는 거의 대부분의 경우 양이온과 음이온 수의 비가 3 : 4인 전형적인 화학량론적 페라이트에 국한 되어 왔다. 최근에는 산업적으로 높은 초기 투자율과 극히 낮은 자기결정 이방성 상수를 얻기 위해 소수의 연구자들에 의해 비화학량론적 페라이트가 연구되고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 유리질 자성체와 반도체 재료에 폭넓게 이용되는 Al, Si 이온을 비화학량론적으로 포함하면서도 페라이트 특성을 갖는 전혀 새로운 종류의 고용체형 페라이트인 $Fe_{1.429}Al_{1.143}Si_{0.143}O_4$ 에⁶⁾ Al과 유사한 결정화학적 성질을 갖는 Ga를 적정 조성비로 치환하여 Mössbauer 분광법, 초전도양자간섭장치(SQUID)를 이용하여 거시적 및 미시적 자기 상태에 관한 연구를 수행 하였다.

$Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ 계는 양이온과 음이온의 비가 2.714 : 4인 비화학량론적 형태로서 치환량의 변화에 따른 결정학적, 자기적 전이현상이 관측되었고^{7), 8)} 온도변화에 따른 다임제적인 현상으로 인해 다양한 형태의 자기 구조연구에 적합한 것으로 생각된다. 본 연구는 새로운 종류의 비화학량론적 페라이트의 발견과 이에 대한 자성 연구를 통해 자기 상태도(phase diagram)를 제시 함으로써 새로운 자성체 개발에 중요한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험

시료는 99.99% 이상의 순도를 갖는 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO 분말을 mole비에 의해 Table 1과 같은 조성비로 진공중에서의 원소의 직접합성법으로 제조하였다.

시료를 혼합하기에 앞서 예상되는 시료내의 습기를 제거하기 위해 건조기를 이용하여 150°C로 5시간 동안 가열 하였다. 각각의 시료들을 마노를 이용해 충분히 잘 섞은 다음 반응물을 높이기 위해 유압 프레스를 이용해

서 11ton/cm²로 10분간 압착하여 pellet 모양으로 만든 후 진공(10⁻⁴torr 이상)중에서 석영 앰플내에 봉입 하였다. 석영관 속으로의 불순물의 유입을 막기 위해 전기로 내의 이물질과 습기 제거를 선행한 후 전기로를 이용하여 1100°C로 48시간 동안 열처리하여 액체 질소내에서 급냉시켜 1차 시료를 만들었다. 이 과정으로 제조된 시료는 균질성이 결여될 염려가 있으므로 1차 시료를 다시 마노를 사용해서 미세한 분말로 만든 후, 위의 열처리 과정을 2회 반복하여 최종시료를 얻었다. 이렇게 제조된 시료는 다시 곱게 갈아 분말 형태로 Mössbauer 및 SQUID 측정에 사용하였다.

본 실험에 사용한 Mössbauer 분광기는 전기 역학적 등가속도형인 미국 ASA(Austin Science Associates Inc.)의 S-600, A-1 model이며 γ -선원은 10mCi ⁵⁷Co/Pd가 이용 되었다. 저온실험은 APD cryogenics Inc.의 HC-2D Helium compressor를 갖는 CS-202 displax 장치를 이용하였다. 시료의 거시적 자성을 조사하기 위하여 SQUID를 이용하여 zero-field-cooled 방식으로 100Oe의 외부자기장을 가해 주어 실온에서 5K까지의 다양한 온도에서 자화값의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1. Chemical compositions of $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$

Sample (x)	Composition (mole %)			
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	SiO
0.2	50	38	2.0	10
0.4	50	36	4.0	10
0.6	50	34	6.0	10
0.8	50	32	8.0	10
1.0	50	30	10	10
2.0	50	20	20	10
3.0	50	10	30	10
4.0	50	0	40	10

본 연구에서는 Mössbauer 분광법을 통해 핵 상태의 특성 및 변화를 알고 미시적 자성 정보를 Mössbauer parameter와 연관지어 해석하고, SQUID를 통해 측정된 외부자기장에 의한 자화값과 비교하여 온도 및 조성변화에 대한 자기적 상태를 조사하였다.

Fig. 1, 2는 $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ ($x=0.2, 0.4$)에 대한 실온 및 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있다. 실온에서 $x=0.2$ 경우에는 사면체자리 (A-site)와 팔면체자리(B-site)에 의한 전형적인 준강자성 스펙트럼을 보이고, $x=0.4$ 에서는 6중선과 중앙 이중선이 중첩된 형태를 보인다. 이례적으로 출현한 중앙의 이중선은 치환효과⁹⁾ 및 온도

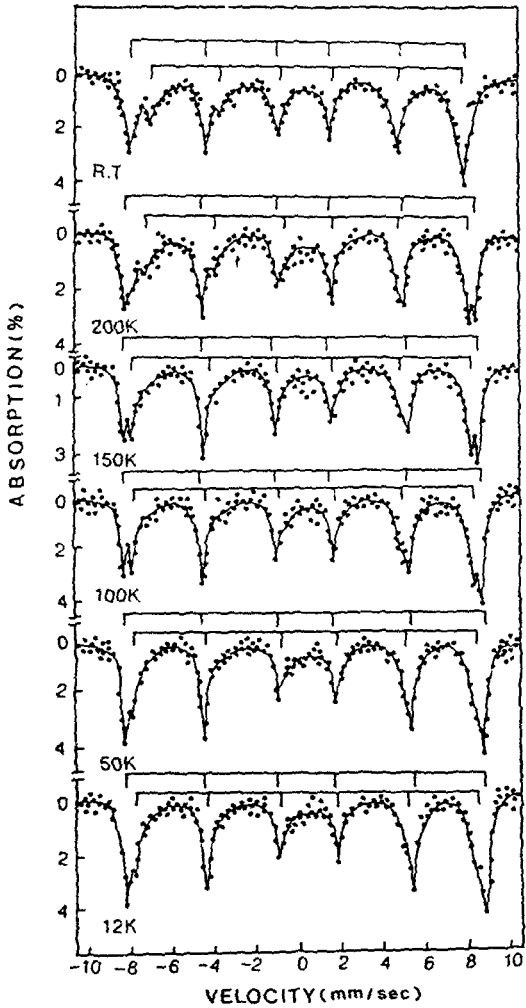


Fig. 1. Mössbauer spectra of $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ for $x=0.2$ at 12K~R.T.

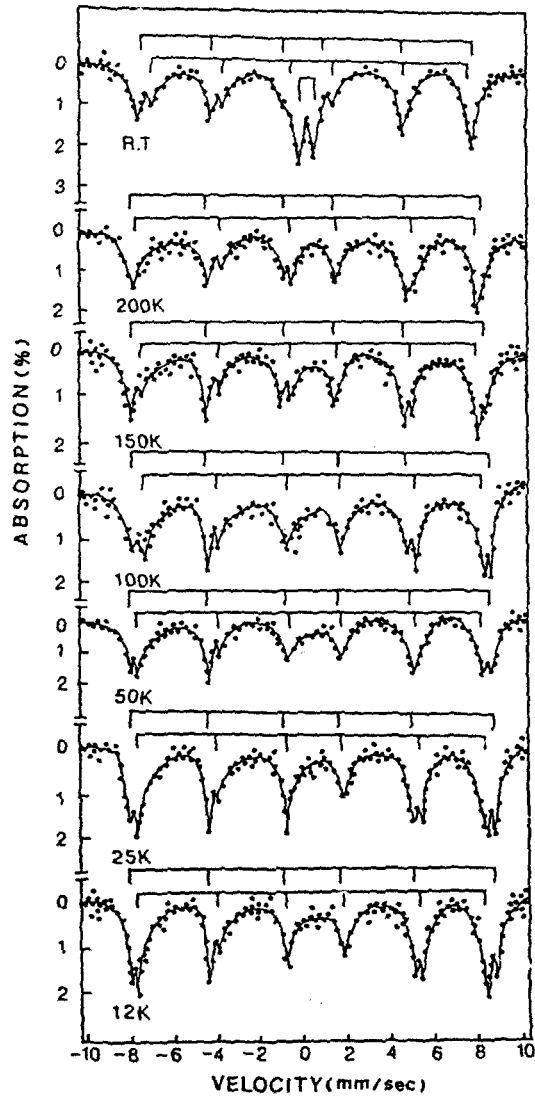


Fig. 2. Mössbauer spectra of $Fe_{1.429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ for $x=0.4$ at 12K~R.T

의존성¹⁰⁾을 고려해 볼 때 초상자성 cluster의 형성에 의해 출현한 것으로 보여진다. 즉, 기존의 ferrimagnetic matrix로부터 자기적으로 고립된 초상자성 거동을 보이는 cluster의 생성¹¹⁾을 초래한 것으로 보인다. 그 결과로서 자기적 linkage의 일부가 끊어지고 ferrimagnetic Zeeman pattern과 doublet이 동시에 나타난다.

Table 2는 실온에서의 Mössbauer 스펙트럼으로부터 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 최소자승법에 의해 computer fitting하여 얻어

Table. 2. Mossbauer parameters of $Fe_{1-429}(Al_{4-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ for $x=0.2, 0.4$ at R.T.

Sample (x)	Spectrum	M.H.F (KOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Line Width (mm/s)
0.2	A-site	487.97	0.1518	-0.0784	0.3718
	B-site	455.15	0.5323	0.0531	
0.4	A-site	486.10	0.1642	-0.0878	0.2766
	B-site	444.51	0.4910	-0.0190	
	doublet	-	0.1680	0.7080	

진 각 시료별 이성질체 이동(Isomer Shift ; I.S), 사중극자 분열(Quadrupole Splitting ; Q.S), 초미세자기장(Magnetic Hyperfine Field ; MHF), 선폭(Linewidth)값을 나타내었다.

IS값은 자연철에 대한 상대적인 값이며, 그 결과로 볼때 $x=0.2, 0.4$ 모두 Fe의 전하상태는 +3가 이다. 또한 $x=0.2$ 나 $x=0.4$ 에서 B-site의 IS값이 A-site 보다 상당히 크게 나타났는데 B-site 이온이 갖는 공유결합성 효과가 작고 $Fe_B^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리가 큼을 의미한다. 본 시료의 Al^{3+} 이온은 비교적 낮은 공유결합을 형성하고 상대적으로 Ga-O bond의 공유결합성이 어느 정도 높은 것으로 생각되며 초미세자기장의 변화와 일관 되게 설명되어진다⁷⁾.

일반적으로 비화학량론적 화합물에서는 Fe 이온 주변의 인접이온의 비대칭적 분포로 인해 Q.S값이 다양하게 나타난다. 그러나 본 시료에서 측정된 $x=0.2, 0.4$ 의 Q.S값은 A-, B-site 모두 거의 영에 가까운 값으로 나타났다. 이것은 전기장 구배(E.F.G)가 없기 때문이 아니라 Fe 자리의 국소적인 대칭성(local symmetry)이 높아서 Zeeman 패턴에서 특별한 사중극자분열을 야기시키지 못한 것으로 볼 수 있다⁷⁾. 일반적으로 Q.S값은 전기장구배의 영향을 크게 받으며 화학적 무질서로 인해 다양한 크기, 방향, 부호, 비대칭의 전기장구배를 형성한다는 점을 감안하면 본 시료는 A-, B-site 모두 화학적 무질서의 정도는 작은 것으로 보여진다. 치환량 증가에 따라 $x=0.6, 0.8, 1.0$ 에 이르기 까지 Q.S값의 A-site의 변화가 B-site보다 큰 것은 치환에 따른 국소적

인 distortion의 영향이며 Al^{3+} 에 비해 원자 반경이 큰 Ga^{3+} 의 치환효과로 비대칭성이 증가했다고 볼 수 있다. 특히 B-site의 symmetry가 높은것은 자리 선호도를 고려할 때 Al^{3+} ion보다 Ga^{3+} ion의 영향이 작기 때문이다. 만약 유사하지 않은 전하상태가 무작위로 분포되어 나타나는 화학적 무질서에 의해 사중극자 분열값이 zero에 가깝게 나왔다면 각 Zeeman 패턴의 선폭이 상당히 넓게 나왔어야 하지만 본 시료의 경우는 이에 해당되지 않는다. $x=0.4$ 에서 출현한 중앙 이중선에 의한 Q.S값은 $x=1.0$ 까지 조성비가 증가되어도 거의 일정하게 나타난다. 이것은 cluster내의 상태가 모두 동일한 것으로 볼 수 있다.

두개의 Zeeman pattern에 의한 전형적인 준강자성체 스펙트럼을 보이는 $x=0.2$ 경우 (Fig. 1) 온도 변화에 따라 뚜렷한 선형의 변화는 관측 되지 않았으나 저온으로 내려갈수록 더욱 뚜렷한 Zeeman pattern을 형성한다. 초미세자기장의 변화는 Fig. 3에서 처럼 온도 감소에 따라 A-, B-site 모두 완만한 증가를 보이고, B-site의 초미세자기장의 변화율이 A-site에 비해 크게 나타난 것은 A-site로 치환된 Ga 이온의 영향 때문으로 볼 수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 IS값의 변화가 B-site에서 크게 나타난 것은 B-site의 공유결합 특성이 약해 격자의 열팽창 효과가 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Q.S값의 변화는 크지 않으나 SQUID 결과에서 자기 전이현상이 예상 되므로 동일한 자기적 상태에서 나타나는 Mössbauer parameter의 변화는 관측 되지 않았다.

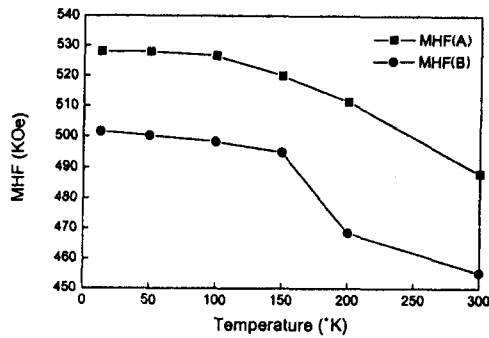


Fig. 3. The temperature dependence of MHF for $x=0.2$

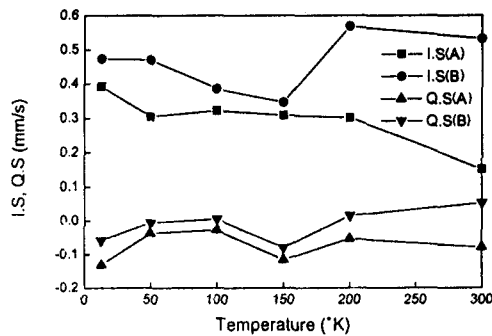


Fig. 4. Isomer Shifts and Quadrupole Splittings values with temperature variation for $x=0.2$

온도 감소에 따라 두드러진 선형의 변화를 보이는 $x=0.4$ (Fig. 2)에서는 초상자성 cluster들이 freezing^{12~14)} 되면서 나타나는 결과로서 매우 다양하고 복잡한 거동을 보인다. 실온에서 강하게 나타난 이중선은 실온과 200K 사이에서 급격히 사라지며 초상자성 상태에서 완화된 자기상태로 변환된다. cluster들은 상호작용을 통해 결합 되어 있고 충분히 낮은 온도에서 초상자성 cluster들의 자기 모멘트는 특정 질서로 정렬된다. cluster간의 상호작용이 열에너지에 비유될 때 자기 점성도(magnetic viscosity)가 급격히 증가되며 이로 인해 cluster들이 freezing되며 자화값이 증가되는 결과가 초래된다. 어떤 의미로는 spin glass freezing^{15~17)}과 유사하다. 본 시료는 frozen spin과 frozen cluster들의 혼합^{18, 19)}으로 볼 수 있으며 그들은 스스로 또는 서로 자기적으로 상호작용 할 것으로 생각된다. 그러한 결과로서 200K 근처에서 복잡한 자기 구조를 보이

는 넓고 완화된 Mössbauer 스펙트럼들이 나타난다. 50K 이하에서는 더욱 뚜렷한 두개의 Zeeman pattern을 나타내 부가적인 자기적 상태의 가능성을 보인다. $x=0.4$ 에 대한 초미세자기장값의 변화는 Fig. 5에 나타난 것처럼 전체적으로 B-site가 A-site의 변화율 보다 급격하게 나타났고 특정온도에서 상당히 크게 변화함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 6의 IS와 Q.S값에서도 부분적으로 관측할 수 있으며 동일한 자기적 상태에서 일어나는 온도 의존성을 찾을 수가 없다. 그러므로 저온에서의 본 시료의 자기적 상태는 온도 영역에 따라 서로 다르게 나타나는 것으로 보아야 하며 SQUID 측정결과와 연관지어 자기 상태도를 통해 제시 되었다.

외부자기장의 변화에 따른 자기적 특성은 온도 변화에 따라 측정함으로써 정확한 자기 상태를 규명하기 위해 SQUID가 이용 되었으며 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. $x=0.2$ 에서는 50K까지 지속적으로 감소되다가 50K 이하에서 급격히 감소 되는 경향을 보인다. $x=0.4$ 의 경우 자화값은 실온에서 200K 까지 초상자성 cluster의 freezing으로 비선형적으로 증가한다. 또한 200K부터 감소되기 시작하여 50K에서 급격히 감소한다. 이러한 자화값의 감소는 초미세 자기장값의 변화와 상반되는 결과로서 자기적 전이현상을 예측할 수 있다. 시료 모두에서 나타나는 50K 이하에서의 기대치 않은 급격한 감소는 spin freezing 또는 collective spin behavior를 포함한 spin canting 현상으로 설명 되어져야 하며 canted spin²⁰⁾ 구조에 대한 강력한 증거이기도 하다. canting이 표면 스핀파의 들뜸으로 인해 온도 의존성이 크다는 사실이 이를 뒷받침 한다. 그러므로 본 연구에서 관측된 자화곡선의 결과는 spin들과 cluster들의 집단 사이와 내에서 spin-spin 상관관계(correlation)의 온도 전개에 의한 것으로 설명 할 수 있다. 또한 자화값이 치환량에 따라 증가하였는데 이 결과는 Al과 Ga이온이 동시에 치환된 Lithium 페라이트 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.9}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.1})_3\text{O}_8$ 계에서 Ga 이온의 농도가 증가함에 따라 자화값이 증가한다는 결과와 일치 한다²¹⁾.

$x=2.0, 3.0$ 의 Mössbauer 스펙트럼의 온도 의존도는 Fig. 8, 9에 나타난 바와 같이 극저

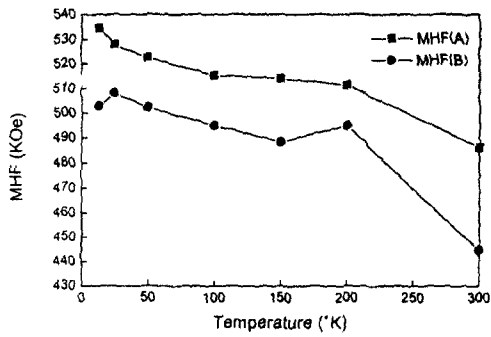


Fig. 5. The temperature dependence of MHF for $x=0.4$

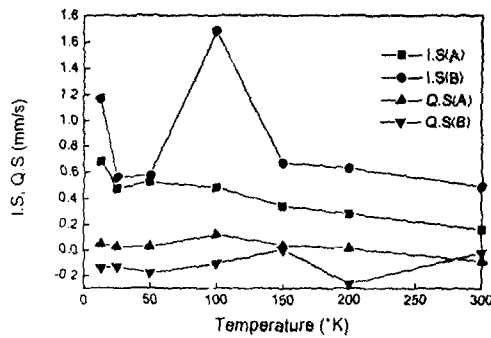


Fig. 6. Isomer Shift and Quadrupole Splitting values with temperature variation for $x=0.4$

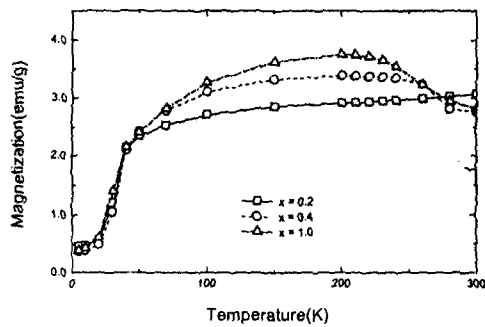


Fig. 7. SQUID measurements for $x=0.2, 0.4$ and 1.0 in $Fe_{1.425}(Al_{1-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ ($5K \sim R.T.$).

온을 제외하고 조금씩 다르게 나타났다. 이것은 결정구조⁷⁾가 각각 cubic spinel type 구조와, cubic spinel type 구조와 orthorhombic의 혼합구조, orthorhombic 구조로 각기 다르므로 자기적 상호작용 mechanism이 달라진 영향으로 보여진다. $x=2.0, 3.0$ 경우 모두 다량

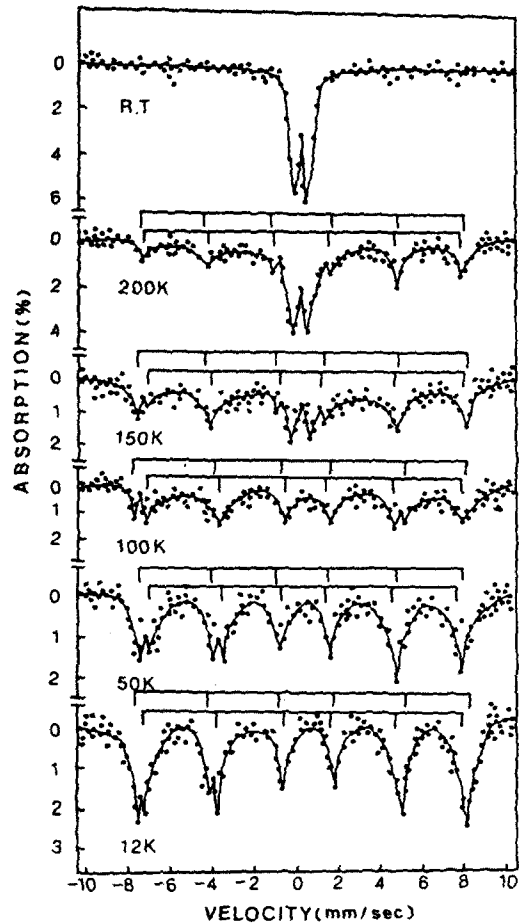


Fig. 8. Mossbauer spectra of $Fe_{1.425}(Al_{1-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ for $x=2.0$ at $12K \sim R.T.$

의 비자성 Ga 이온의 치환으로 전이온도가 낮아지고 자기적으로 정렬된 영역이 모두와 해되어 실온에서 상자성 형태를 보인다. 또한 200K에서는 초상자성 특성의 이중선과 매우 약한 Zeeman pattern이 공존하고 저온으로 내려갈수록 자기적으로 질서화 되어감을 알 수 있다.

Ga 이온의 치환량과 온도에 대한 실험적 자기상태도가 Fig. 10에 제시되었으며 기존의 치환형 페라이트에 비해 다양하고 이례적인 자기적 상태를 보인다.

4. 결 론

비화학량론적 치환형 페라이트 $Fe_{1.425}(Al_{1-x}Ga_x)_{0.286}Si_{0.143}O_4$ 계에 대한 자기적 상태를 Mossbauer 분광법 및 SQUID를 이용해 조사 하였

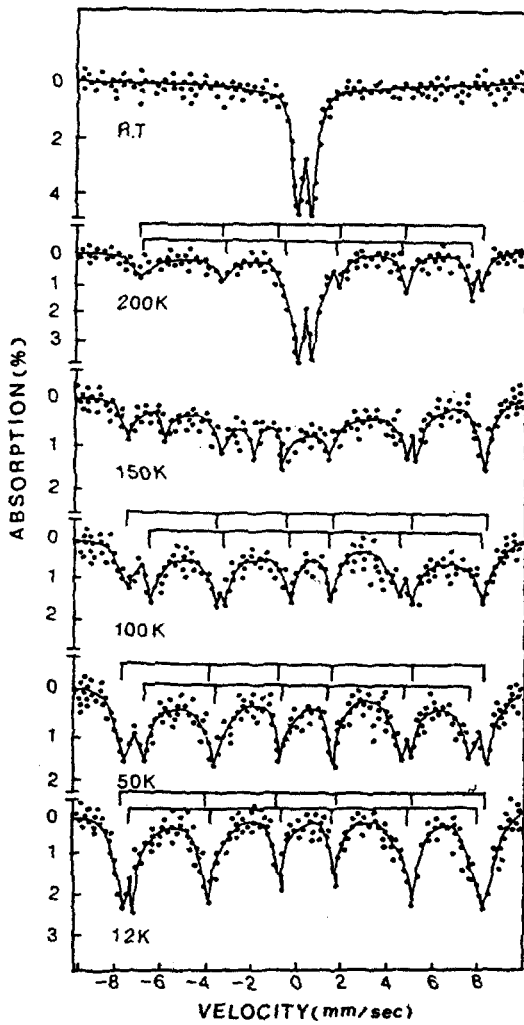


Fig. 9. Mossbauer spectra of $Fe_{1.429}(Al_{1-x}Ga_x)_{0.266}Si_{0.143}O_4$ for $x=3.0$ at 12K~R.T.

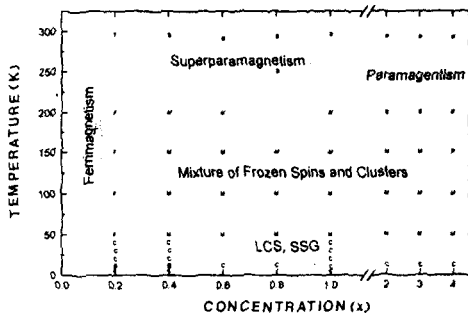


Fig. 10. Experimental magnetic phase diagram of $Fe_{1.429}(Al_{1-x}Ga_x)_{0.266}Si_{0.143}O_4$ ($x=0.2\sim4.0$) system.

고 자기적 상태를 통해 제시 하였다.

$x=0.2$ 경우 전형적인 준강자성체 상태를 보이며 50K 이하에서는 자기전이 현상이 관측 되었고 $x=0.4$ 에서는 기존의 ferrimagnetic matrix로 부터 자기적으로 고립된 초상자성 cluster의 생성이 유발되었다. 저온에서는 초상자성 cluster의 배열이 freezing 되면서 온도 영역에 따라 다양한 자기적 상태를 보였다.

두 시료 모두 50K 이하에서 급격히 감소한 자화값의 변화는 초미세자기장의 변화와 상반된 결과를 보였으며 이는 spin canting의 자기전이현상이 일어난 때문으로 보여진다. 비선형적 자화곡선은 초상자성 cluster의 존재를 확인할 수 있었으며 치환량에 따른 자화값의 증가가 관측되었다.

$x=2.0, 3.0$ 경우는 다량의 비자성 Ga 이온의 치환으로 전이온도가 낮아졌다. 실온에서 상자성 상태이며 200K~150K에서는 초상자성 특성을 보이나 더 낮은 온도로 내려갈수록 자기적으로 질서화 되어감을 알 수 있다.

참고 문헌

1. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, 1972).
2. J. L. Dormann and M. Nogués, J. Phys. C2, 1223 (1990).
3. J. M. D. Coey, Can. J. Phys. 65, 1210 (1987).
4. J. Villain, Z. Phys. B33, 31 (1979).
5. Zbigniew M. Stadnik and Yoriyoshi Kawai, J. Phys. Soc. Japan 53, 2761 (1984).
6. S.H. Lee and K.P. Chae, Phy. Rev. B41, 4, 1722 (1990).
7. S. H. Lee and S. H. Choi, Solid State Commun. 78, 957 (1991).
8. S. H. Lee, S. H. Choi, and J. D. Chung, Solid State Commun. 84, 855 (1992).
9. J. K. Srivastava et al., J. Mag. Mag. Mat. 67, 43 (1987).
10. J. M. Daniels and A. Rosencwaig, Can. J. Phys. 48, 381 (1970).
11. Y. Ishikawa, J. Appl. Phys. 35, 1054 (1964).

12. A. Saifi et al., J. Phys. C21, 5295 (1988).
13. K. Muraleedharan et al., Solid State Commun. 55, 363 (1985).
14. J. Hammann et al., J. Phys. C19, 6635 (1986).
15. A. Khater, J. Ferre, and P. Meyer, J. Phys. C20, 1857 (1987).
16. Kisin Moorjani and J. M. D. Coey, Magnetic Glasses, Elsevier Science Publishing Co. Inc., Amsterdam, (1984).
17. J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, J. Phys. C21, 2015 (1988).
18. Kichizo Asai and Hisashi Sekizawa, J. Phys. Soc. Japan 49, 90 (1980).
19. I. S. Lyubutin, T. V. Dmitrieva, and R. I. Chalabov, Hyperfine Interactions 59, 329 (1990).
20. J. Makani et al., Hyperfine Interactions 54, 603 (1990).
21. P. H. Domingues, J. M. Neto, and F. de Souza Barros, Solid State Commun. 53, 891 (1985).