

Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄의 결정학적 구조 및 자기적 성질

고정대[†] · 홍성락
제주대학교 물리학과

The Crystallographic Structure and Magnetic Properties of Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄

Jeong-Dae Ko[†] and Sung-Rak Hong

Dept. of Physics, Cheju National University, 690-756, Korea

(2005년 4월 25일 받음, 2005년 6월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The crystal structure and magnetic properties of the Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄ (0 ≤ x ≤ 1.0) have been investigated by means of x-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The samples (0 ≤ x ≤ 1.0) have been prepared by the ceramic sintering method. The x-ray diffraction pattern shows that the crystal structure of the samples is a cubic spinel type. The lattice constant has been found by extrapolation using the Nelson-Riley function and it increases slightly from 8.3496 Å to 8.4128 Å with Zn concentration. The Mössbauer spectra for x < 0.4 show a superposition of two sextets and a paramagnetic doublet at room temperature. The superparamagnetic doublet for x < 0.4 seems to be due to Al ion in tetrahedral site by the superparamagnetic clustering effect.

Key words: spinel ferrite, Mössbauer effect, superparamagnetic effect.

1. 서 론

2⁺ 금속 이온이 두 종류 이상 혼합되어 있는 경우 2⁺ 금속 이온의 종류와 각 site에서의 분포상태에 따라 ferrite의 성질이 민감하게 변한다는 사실이 알려진 후 혼합형 ferrite에 대한 연구가 급속히 진전되었다.¹⁻⁷⁾ 이와 더불어 최근에는 Fe 이온 대신 다른 비자성 이온이 대치된 ferrite의 성질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 혼합형 spinel 구조의 ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가하면 ferrite의 magnetic moment는 감소하지만 frequency response는 더 높은 영역으로 증가하는데 이 때문에 더 높은 주파수 영역에서도 사용 가능한 transformer 등의 제작 응용에 이용될 수 있다.

Maxwell⁸⁾ 등은 NiFe_{2-x}Al_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) ferrite에서 x가 증가함에 따라 unit cell이 선형적으로 감소하는 것을 관찰하였고, Al 이온이 점차 tetrahedral site(A-site)에서 octahedral site(B-site)로 이동하여 total magnetization을 감소시킨다고 보고한 바 있으며, Kulshreshtha⁹⁾는 NiFeAlO₄ ferrite에 대한 Mössbauer 연구로부터 상온에서 magnetic interaction의 약화에 의한 broad한 sextet와 함께 superparamagnetic Fe³⁺이온에 의한 2개의 peak가 공존한다고 보고하였다. 그러나 spinel ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가한 혼합형 ferrite에 대한 연구는 많이

이루어지지 않은 실정이다.⁵⁻¹³⁾

두 종류 이상의 2⁺ 금속 이온을 함유한 혼합형 ferrite의 연구에 Mössbauer 분광법을 이용하면 2⁺ 금속 이온의 자리 분포나 온도변화에 따른 자기적 성질의 미시적 변화를 조사할 수 있다. 이에 본 연구에서는 Mg-Zn 혼합형 ferrite에서 비자성 이온을 Al이온을 Fe이온과 1:1 조성을 갖도록 하고 Mg와 Zn이온의 함량을 변화시켜 site선도도에 따른 금속 양이온의 재분포 및 이에 따른 격자구조 변화와 자화과정을 Mössbauer 분광법을 이용하여 미시적 방법으로 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 미국 Aldrich사의 Fe₂O₃와 일본 Junsei사의 고순도의 ZnO, MgO, 그리고 Wako Pure사의 고순도 Al₂O₃를 사용하여 3가의 Fe이온을 Al로 1:1로 대치된 Mg-Zn ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는 Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄에서 x를 0.0에서 1.0까지 0.1간격으로 변화시켰으며, 각 시약은 10⁻⁴ g까지 측정할 수 있는 digital 천칭을 사용하여 10⁻³ g까지 정확히 평량하였다. 평량한 시약들은 혼합이 잘 이루어지도록 에탄올을 첨가하면서, 장시간 충분히 혼합하였다. 시약이 충분히 혼합한 후 자연 건조시켜 에탄올을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료들은 연소 boat에 담아 silicnit를 발열체로 사용한 전기로 내에서 공기분위기로 소결시켰다. 이때, 각각의 시료들은

[†]E-Mail : jdko@cheju.ac.kr

1000°C에서 10시간동안 3차에 걸쳐 소결한 후 자연냉각시켰다. 소결한 시료들은 다시 막자사발을 이용하여 골고루 섞은 후 분말로 만들어 X-선 회절상과 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료는 분말 ferrite와 Boron nitride (99%, Aldrich사) 분말을 혼합하여 직경 21 mm, 두께 1 mm의 disk형으로 만들어 사용하였다. 본 연구에 사용된 x-선 회절기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series 중 model No. 2200이었으며 제조된 각 시료의 x-선 회절 측정을 위해 사용된 x선원은 $\text{CuK}\alpha$ (1.5425Å) 이었다. 이때 측정 범위는 2θ 범위가 $10^\circ \sim 90^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이었고, x선의 scan speed는 $0.01^\circ/\text{min}$ 으로 하였다. Mössbauer 분광 장치는 미국 Austin사의 모델s-600이었으며 사용된 선원은 $6\mu\text{m}$ 두께의 rhodium에 dope된 10mCi Co^{57} 이었다. Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때 선원과 검출기사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler속도는 $\pm 10\text{ mm/sec}$ 가 되도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 제작한 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeAlO}_4$ 의 x-선 회절상을 상온에서 측정한 결과 모든 시료는 면심입방 구조를 갖는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다. x가 0.0인 시료는 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) 면에 의한 x-선 회절상을 나타냈으며, MgFeAlO_4 에 대한 JCPDS card와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 회절상은 Fig. 1에서 나타났듯이 (220)면에 의한 회절상이 x값의 증가에 따라 증가하였다. 여기서 격자상수는 x-선 회절상으로부터 찾아낸 2, d, h, k, l 값을 이용하여 Nelson-Riley의 외삽 함수로 $\cos^2\theta=0$ 이 되도록 최소자승법으로 계산하여 구하였고 이로부터 구한 격자상수 값은 $8.3496 \sim 8.4128\text{Å}$ 이었다. 일반적으로 알려진 Mg의 격자상수 값은 8.3600Å 정도이며, 시료는 8.3496Å 정도로 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 x값에 따른 격자상수의 변화는 x값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 현상과도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 4는 조성비를 변화시킨 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeAlO}_4$ ferrite에 대해 각각 20 K와 300 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸 것이다.

20 K에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 $x < 0.6$, 300 K에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 $x < 0.3$ 이하에서 흡수선의 끝 부분이 뚜렷이 분리된 두 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명 흡수선 외에 중앙의 quadrupole splitting에 의한 공명흡수선의 intensity가 감소하는 현상을 보이고 있다. 중앙에 나타난 doublet은 Inshikawa,¹⁴⁾

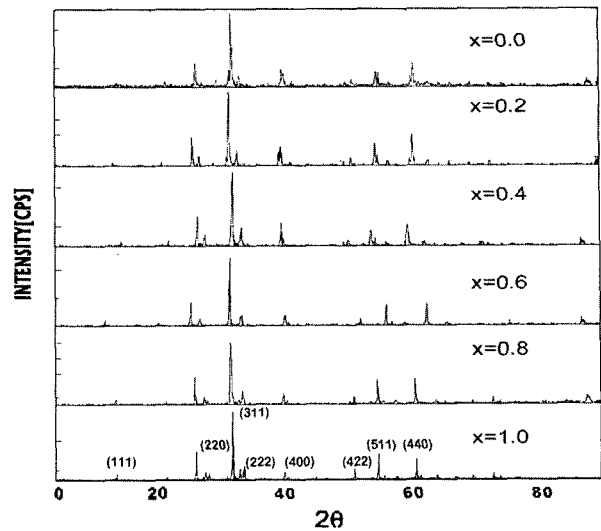


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeAlO}_4$ measured at 300 K.

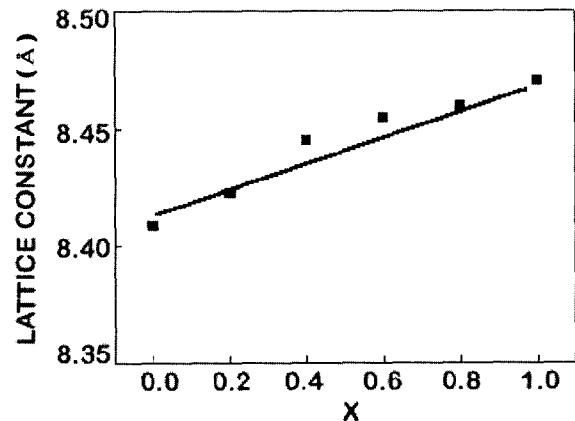


Fig. 2. The lattice constants of $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeAlO}_4$ as a function of x.

Pettera¹⁵⁾ 등이 제시한 superparamagnetic relaxation 현상과 유사하다. Srivastava¹⁶⁾ 등에 의하면 혼합형 ferrite에서 Mössbauer spectrum의 완화 현상은 superparamagnetic relaxation effect나 electronic relaxation effect에 의한 것으로 해석하고 있다. Lee 등에 의하면 bulk 상태의 물질에서 relaxation 상태를 나타내는 spectra의 존재는 critical point spin fluctuation의 견지에서 설명될 수 있다고 하였다.¹⁷⁾ 일반적으로 Mössbauer spectra에서 중앙에 나타나는 quadrupole splitting에 의한 peak는 a) 시료 내에 존재하는 paramagnetic impurity의 생성, b) Gilleo¹⁸⁾에 의해 제시된 바와 같은 격자에서의 paramagnetic center의 생성, c) superparamagnetic cluster effect, d) domain wall oscillation 효과, e) entropic spin의 존재 등에 의해 일어날 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 x-ray

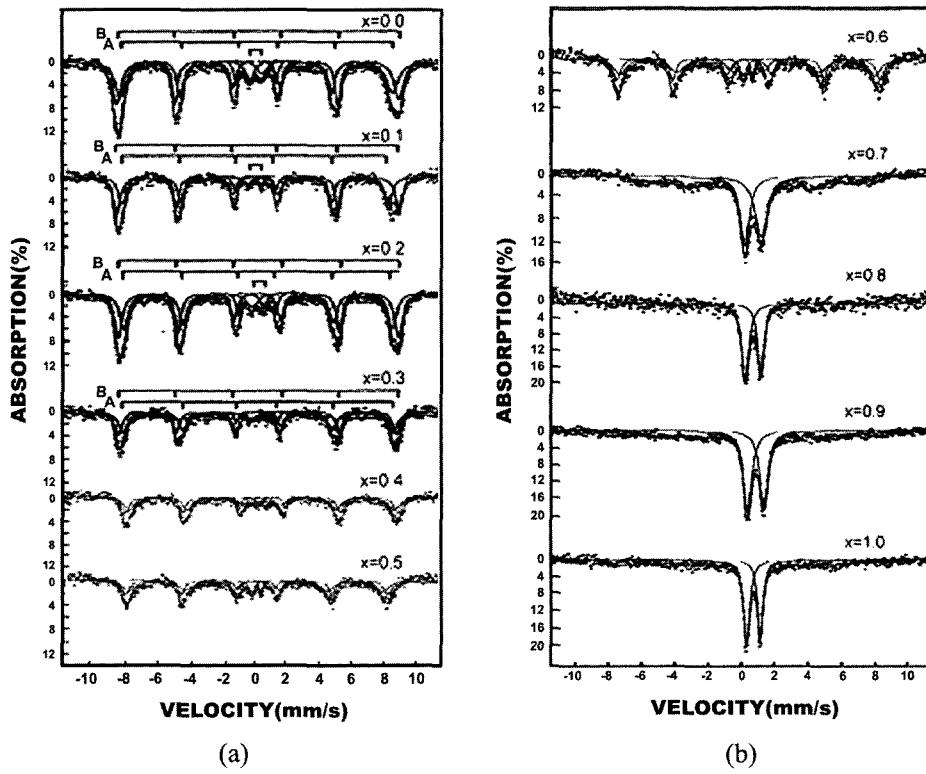


Fig. 3 The Mössbauer spectra of Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄ at 20K (a) x=0.0~0.5 and (b) x=0.6~1.0.

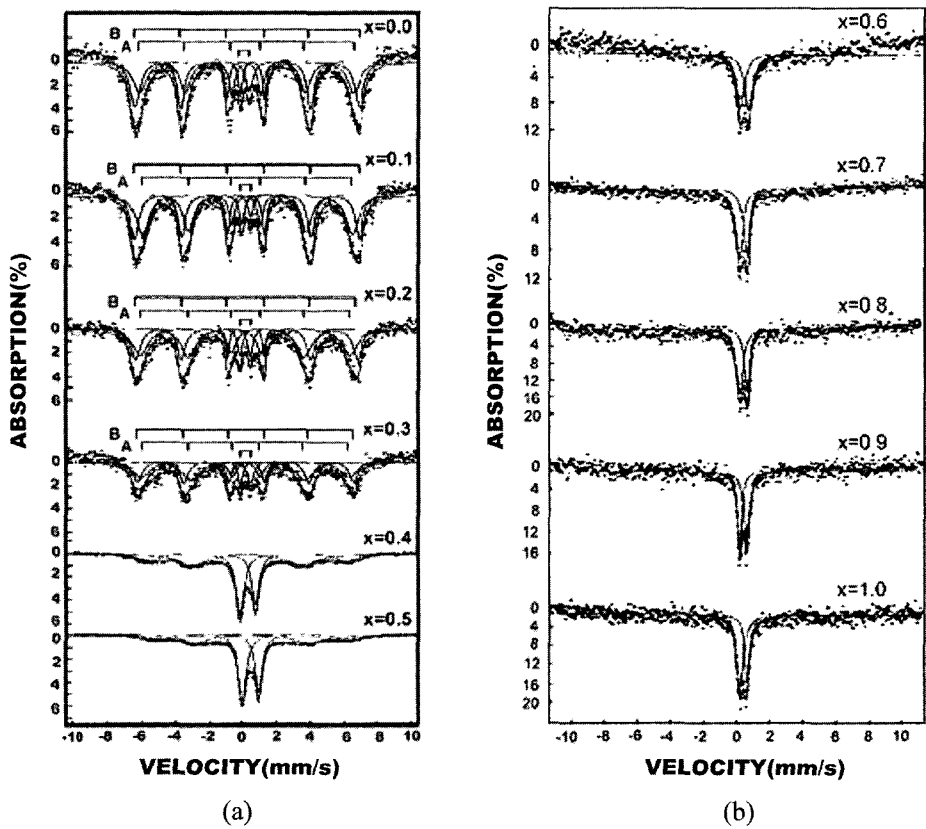


Fig. 4 The Mössbauer spectra of Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄ at 300K (a) x=0.0~0.5 and (b) x=0.6~1.0.

diffraction 실험으로부터 impurity 존재에 의한 것은 검지할 수 없었다. 또한 온도 변화에 따른 총 흡수 면적(A_c)과 증상에 나타난 quadrupole splitting에 대한 흡수 면적(A_t)과의 비(A_c/A_t)를 조사하여 본 결과 온도가 감소함에 따라 A_c/A_t 의 비의 증가를 나타내는 entropic spin의 가능성도 기대되지 않았다. 따라서 superparamagnetic clustering 효과와 domain wall oscillation 효과에 대한 영향으로 생각되어진다. superparamagnetic clustering 효과는 불순물 이온의 불균일한 확산이 cluster size에 분포되어 있는 host matrix의 다른 영역에서 이 이온들의 clustering을 야기시키기 때문에 일어난다고 하였다. 이들 불순물 이온 cluster는 superparamagnetic 효과에 의한 것으로 볼 수 있으며 이것은 cluster size에 의존한다. 본 실험결과에서도 non-magnetic ion인 Al이온이 Fe이온 대신 치환되어 short range order를 이룸으로써 자기적 결합이 결손되어 형성된 superparamagnetic clustering 효과에 기인하는 것으로 해석되어진다. Kulshreshtha⁹⁾는 Al과 같은 non-magnetic이온이 Fe이온 대신 치환된 spinel ferrite인 경우, 어떤 site에서 실제적인 spin canting은 가장 가까이 인접해있는 비자성 이온의 수에 의해서 뿐만 아니라 공간적 배열에 의존하기 때문에 localize된 spin-canting model을 적용시키는 것이 적절하다고 하였다. 그러나 B-site에 있는 다른 이온들의 구조적 분포로 인하여 Mössbauer spectrum으로부터 localize된 spin canting 현상을 규명하기는 불가능하다고 보았다. 따라서 이 spectrum으로부터 구한 구조식을 분석한 결과 증상에 나타나는 doublet은 사면체 자리에 존재하는 Al 이온에 의한 것임을 알았다. Al^{3+} 이온은 일반적으로 팔면체 자리를 선호하는 것으로 알려져 있으며 site 분포시 사면체 자리와 팔면체 자리에 2:8 또는 3:7 정도의 비율로 점유하는데 x 값이 증가함에 따라 사면체 자리를 강하게 선호하는 Zn에 밀려 점차적으로 팔면체에 점유하게 된다.

20 K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 x 값에 따른 각 자리에서의 isomer shift값은 Fig. 5에서 보인 바와 같이 0.236 mm/sec에서 0.344 mm/sec 사이에 존재하며 x 값의 증가에 대해서 변화가 거의 없고 일정하게 유지됨을 볼 수 있다.

또한 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x 값에 따른 각 자리에서의 isomer shift값은 Fig. 6에서 보인 바와 같이 0.111 mm/sec에서 0.159 mm/sec 사이에 존재하며 x 값의 증가에 따라 아주 미세하게 증가하는 경향을 가지며 20 K에서와 마찬가지로 B자리에 의한 값이 A자리에 의한 값보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 두 온도에 대한 isomer shift값으로부터 Fe 이온은 3개의 이온으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

$Mg_{1-x}Zn_xFeAlO_4$ 에 대한 20 K와 300 K에서의 quadrupole splitting(Q.S.) 값은 Fig. 7과 8에 나타낸 바와 같이 -0.083

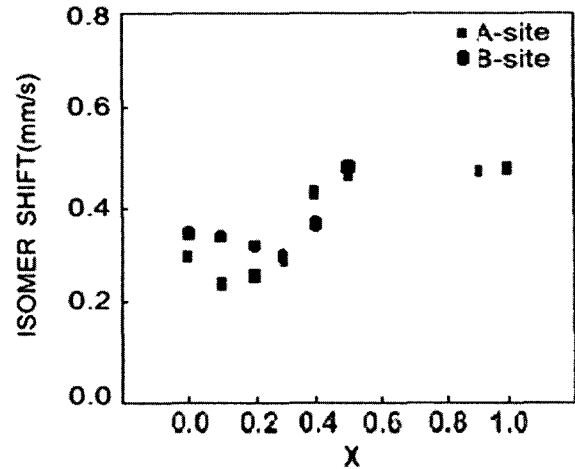


Fig. 5. The isomer shift of $Mg_{1-x}Zn_xFeAlO_4$ as a function of x at 20 K.

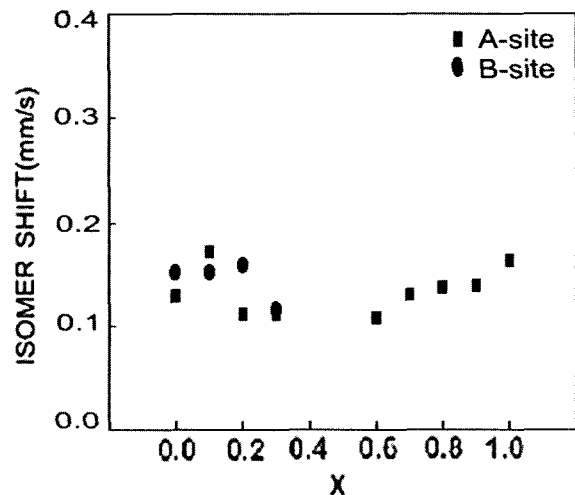


Fig. 6. The isomer shift of $Mg_{1-x}Zn_xFeAlO_4$ as a function of x at 300 K.

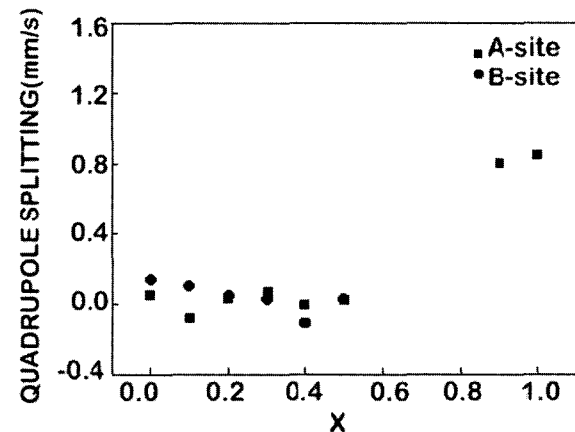


Fig. 7. The quadrupole splitting of $Mg_{1-x}Zn_xFeAlO_4$ as a function of x at 20 K.

mm/sec에서 0.131 mm/sec 사이에 존재하며 x값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않았다.

Fig. 9와 10은 x값에 따른 Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄의 초미세

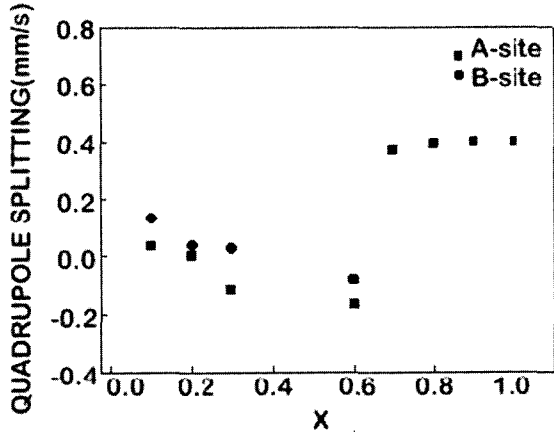


Fig. 8. The quadrupole splitting of Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄ as a function of x at 300 K.

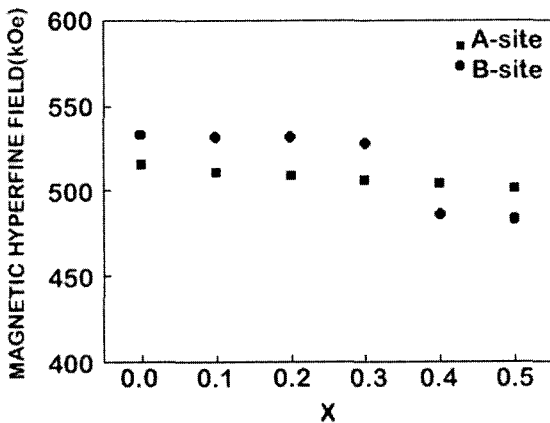


Fig. 9. The magnetic hyperfine field of Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄ as a function of x at 20 K.

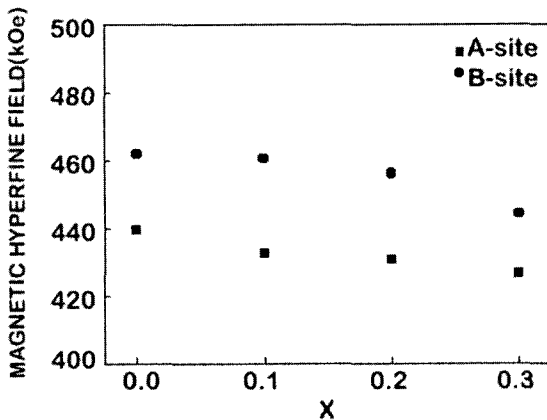


Fig. 10. The magnetic hyperfine field of Mg_{1-x}Zn_{1-x}FeAlO₄ as a function of x at 300 K.

자기장(H_{hf})값을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 초미세자기장(H_{hf})은 20 K에서는 506.3~532.9 kOe 범위에 존재하며, 300 K에서는 426.3~561.9 kOe 범위에 존재함을 알 수 있었다. 두 온도에서 측정된 결과 모두 팔면체 자리의 H_{hf}값이 사면체 자리의 H_{hf}값보다 크다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 ferrite의 자기적 성질은 금속 양이온의 종류나 자리 분포도에 따라 민감하게 변한다. Neel¹⁹⁾은 ferrite의 두 자리에 모두 자성이온이 존재하는 경우에는 두 자리에 존재하는 이온의 총 자기스핀이 collinear하게 배열되어 A-A와 B-B 상호작용에 의한 준강자성을 갖는다고 하였다. 그러나 Yafet과 Kittel²⁰⁾은 실제로 ferrite의 두 자리에 존재하는 이온의 총 자기 spin은 collinear하지 않으며, 한 쪽 자리의 총 자기 spin에 대해 기울어지게 발생하여 A-A, B-B 상호작용외에 A-B 상호작용이 자기적 성질에 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

이러한 Yafet-Kittel의 기울어짐 현상은 특히 혼합형 ferrite에서 많이 발생한다고 알려져 있다. 따라서 이 시료의 경우 Yafet과 Kittel의 자기구조에 의한 자기적 성질로 해석되어진다.

자기적 상변화를 알아보기 위해 고온영역에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 Fig. 11에 나타내었다. 이 그림에서 나타낸 바와 같이 Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄의 조성비에 따른 자기전이온도는 각각 575~610 K(x=0.0), 590~600K(x=0.1), 565~575 K(x=0.2), 550~565 K(x=0.3)의 온도 범위에서 존재하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 x-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄의 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

x-선 회절상은 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) 면에 의한 회절상을 나타냈으며, 면심입방 구조를 갖는 spinel 단일상을 갖는다. x-선 회절상으로부터 구한 격자상수는 8.3496~8.4128 Å까지 선형적인 감소를 나타냈으며 이것은 Mg 격자상수 값인 8.3600 Å의 값과 거의 일치한다. isomer shift 값은 0.11 mm/sec에서 0.34 mm/sec의 범위에 존재하는 것으로 보아 Fe³⁺임을 알 수 있고, 조성비에 대해서는 뚜렷한 변화가 없다. quadrupole splitting 값은 거의 변화 없이 -0.17 mm/sec에서 0.024 mm/sec 사이에 존재하였다. 20 K에서의 초미세자기장 값은 506.257 kOe에서 515.139 kOe 사이에 분포되며, 300 K에서는 426.322 kOe에서 439.645 kOe 사이에서 x값이 증가함에 따라 선형적으로 감소함을 알았다.

또한 Mg_{1-x}Zn_xFeAlO₄에 대한 고온 영역의 실험결과와 x=0.0인 경우 610 K, x=0.3인 경우 565 K에서 자기 상

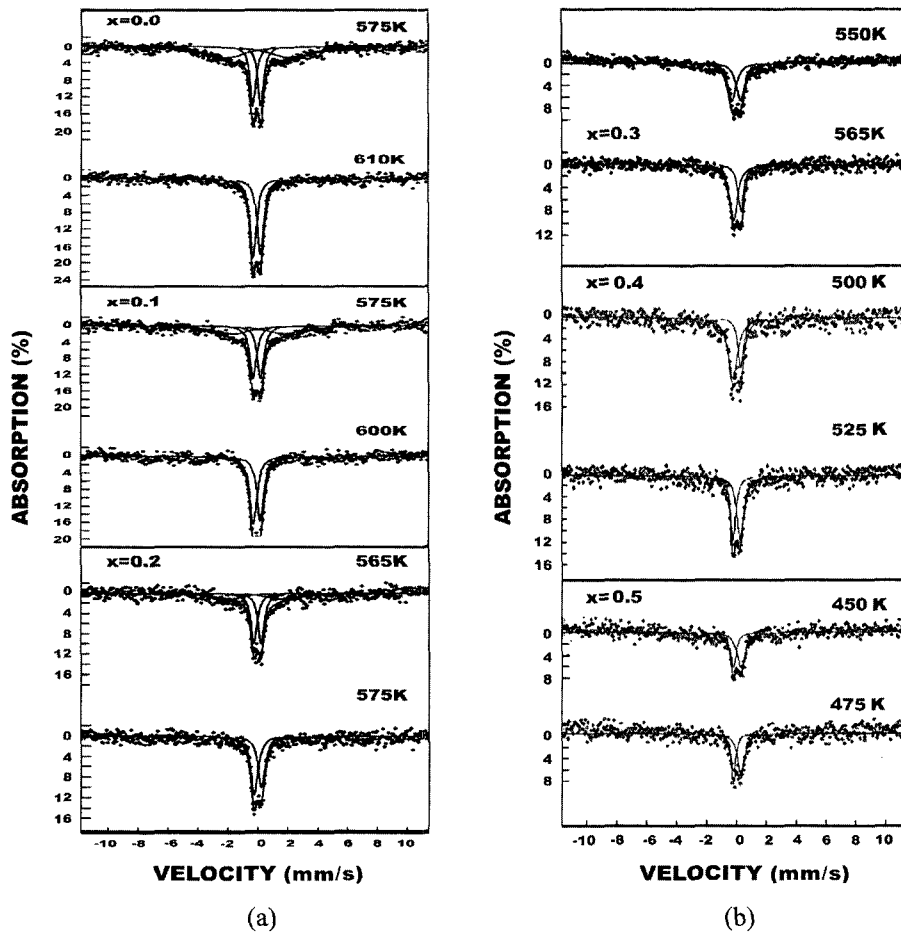


Fig. 11. The Mössbauer spectra of $Mg_{1-x}Zn_xFeAlO_4$ at high temperature (a) $x=0.0, 0.1, 0.2$ (b) $x=0.3, 0.4, 0.5$.

변화가 일어나고 있음을 볼 수 있었고 조성비에 따른 자기전이 온도는 점점 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 제주대학교 발전기금 학술 연구비에 의해 연구되었다.

참고 문헌

1. M. A. Amer, M. A. Ahmed, M. K. El-Nimer and M. A. Mostafa, *Hyperfine Interactions*, **96**, 91 (1995).
2. C. R. Bluncson, G. K. Thompson and B. J. Evans, *Hyperfine Interactions*, **90**, 353 (1994).
3. J. Neamtu, V. Spinu and G. Filoti, *J. Magn. Magn. Mater.*, **133**, 481 (1994).
4. H. Igarashi and K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 51 (1977).
5. G. J. Balधा and R. G. Kulkarni, *Solid State Commun.*, **49**, 169 (1984).
6. S. C. Bhargava and P. K. Iyengar, *Phys. Stat. Sol(b)*, **53**, 359 (1972).
7. V. U. Patil and R. G. Kulkarni, *Solid State Commun.*, **31**, 551 (1979).
8. L. R. Maxwell and S. J. Pickart, *Phys. Rev.*, **92**, 1120 (1953).
9. S. K. Kulshreshtha, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 638 (1986).
10. S. H. Lee, K. P. Chae, Y. B. Lee and K. S. Oh, *Solid State Commun.*, **74**, 1 (1990).
11. K. G. Efthimiadis, K. G. Melidis and I. A. Tsoukalas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **103**, 30 (1992).
12. M. D. Osborne, M. E. Fleet and G. M. Bancroft, *J. Solid State Chem.*, **53**, 174 (1984).
13. M. A. Amer, M. A. Ahmed, M. K. El-Nimir and M. A. Mostafa, *Hyperfine Interactions*, **96**, 91 (1995).
14. Ishikawa, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1054 (1964).
15. M. Petrera, A. Gennaro and N. Burriesci, *J. Mater. Sci.*, **17**, 429 (1982).
16. J. K. Srivastava, and K. Muraleedharan, R. Vijayarahavan, *Phys. Lett.*, **A104**, 482 (1984).
17. S. H. Lee and W. T. Kim, *Solid State Commun.*, **80**, 25 (1991).
18. M. A. Gilileo, *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 33 (1960).
19. L. Neel, *Ann. Phys.*, **3**, 137 (1948)
20. Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952)