

## M형 Ba-Ferrite에서 Fe 이온의 열 진동에 관한 연구

서정철\* · 김진수 · 최정완

원광대학교 반도체 · 디스플레이학부, 전북 익산시 신용동 344-2, 570-749

(2011년 1월 3일 받음, 2011년 2월 11일 최종수정본 받음, 2011년 2월 11일 게재확정)

M형 Ba-ferrite 결정에서 5가지 자리에 위치한 Fe 이온의 열 진동에 관하여 Mössbauer 분광법과 Raman 분석으로 연구하였다. 결정의 c-축 방향을 기준으로 감마선을 여러 방향으로 조사하여 각 방향에 대한 열진동의 형태를 측정 분석하였다. 특히 2b 자리에서 c-축 방향의 진동은 다른 방향 보다 매우 활발하여 Mössbauer 공명 흡수에 큰 변화를 일으키고 있으며 Raman 측정에서도 2b 자리의 진동이 매우 크게 나타나는 특이한 성질을 나타내고 있다.

**주제어** : Ba-Ferrite, 2b 자리, 열진동, Mössbauer 분광법, Raman 분광법

### I. 서 론

M-형 Ba-ferrite는 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>의 분자식을 가진 Magneto plumbite형 육방구조로서 매우 안정된 화합 결합 상태를 이루면서 동시에 우수한 자기적 특성을 나타내어 자기기록이나 전자파 차단 등 여러 가지 분야에서 많이 사용되어온 물질이다. 2b 자리에 위치한 Fe 이온은 주변의 다른 자리와는 대칭성이 다른 구조를 가지고 있어 여기에 위치한 이온의 진동이 매우 특이한 현상을 나타내고 있다. 또한 물질의 자기적 성질을 나타내는데 중요한 자기이방성이나 보자력의 크기를 결정하는데 있어 2b 자리의 역할이 매우 크게 작용한다고 알려져 왔다. 따라서 이러한 현상은 그동안 많은 관심이 되어왔고 이에 대한 연구 역시 심도 있게 진행되었으나 진동의 근원에 대하여는 여러 가지 서로 다른 해석을 하고 있고 아직까지 정확한 결론에 도달하지 못한 상황이다[1].

2b 자리의 Fe 이온은 bipyramidal 자리로서 두 개의 사면체가 한 면을 마주하는 형태로써 주변의 Fe 이온이 가지는 사면체 자리나 팔면체 자리와는 대칭성이 크게 다르므로 자기이방성이나 보자력의 크기를 결정하는데 중요한 역할을 할 것으로 예측할 수 있다[2]. 이온의 진동 현상 역시 다른 자리와는 많은 차이를 보일 것으로 예상할 수 있다. 이에 대한 연구로 적외선을 이용한 phonon이나 magnon의 대응 특성을 분석하여 진동 특성을 파악할 수 있다. 또한 IR(Infrared)이나 Raman 실험을 통해서도 열진동에 대한 여러 가지 형태를 파악할 수 있으나 결정구조상 매우 다양한 진동 형태가 존재하여 이들에 대한 각각의 분석은 매우 난해하고 정확한 결론을 내기 어렵다[3-5].

본 연구에서 Mössbauer spectrum의 공명흡수가 Fe 이온의

진동 크기와 직접적으로 관련이 있음을 이용하여 단결정 시료에 대한 공명흡수율을 다양한 방향으로 측정하여 각 방향에서 일어나는 진동 현상을 측정하고 Raman 결과와 비교하여 진동의 형태와 크기를 정확히 분석해 내고자 한다. 특히 단결정 시료에서는 원자의 스핀 방향이 시료 전체에 걸쳐서 특정한 방향으로 정렬되어 있으므로 Mössbauer spectrum이 결정에 대한 감마선 조사방향에 따라 spectra의 모양이 크게 변화되는 현상을 이용하면 Fe 이온의 진동에 대하여 보다 구체적으로 분석이 가능하게 될 것이다.

### II. 실험방법

Ba-ferrite 단결정을 Self Flux Method로 시도하여 가능한 큰 크기의 단결정이 이루어지도록 시도하였다[9]. 제조된 단결정은 Mössbauer 측정이 가능하도록 c-축 면으로 100 μm 정도의 균일한 두께와 1.0 cm<sup>2</sup> 정도로 가공하는데 성공하였다. 결정의 형성 여부는 단결정의 c-축면에서 취한 x-선 회절과 분말 시료에서 얻어진 결과를 비교하여 확인 하였고 분석 결과를 통하여 결정상수가 결정되었다.

Mössbauer spectrum 측정에서 감마선의 조사방향을 결정의 c-축을 중심으로 여러 각으로 변화하여 시도하였고 이론적으로 구한 결과와 비교 분석하였다. 또한 9.5 kOe의 외부 자기장을 c-축과 수직 방향으로 인가하여 spin의 방향을 c-축에서 변화시킨 상태로 Mössbauer 측정을 하였다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 sinusoidal 방식으로 감마선원으로는 Rh에 확산시킨 30 mCi의 <sup>57</sup>Co 단일선을 사용하였고, 측정 장치로는 Kr 가스를 이용한 비례계수기에 1850 V의 전압을 인가하여 사용하였다. Raman spectrum은 Ar 이온 레이저에서 나오는 514 nm의 파장을 사용하여 PMT(Photomultiplier tubes)와 CCD(Charge Coupled Device)로 측정하였다.

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

## II. 실험결과 및 고찰

결정이 단결정으로 이루어졌는지를 판단하기 위하여 분말 시료에 대한 x-선 회절과 단결정의 c-축 방향에서 얻어진 회절을 비교하였다. Fig. 1에서처럼 분말시료에서는 회절이 가능한 결정면에서 모든 peak이 형성되어 있으나 단결정에서는 c-축에 놓여있는 면에서만 회절이 이루어져 정확하게 단결정이 이루어진 것으로 판단할 수 있다. 결정 상수는  $a_0 = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 23.18 \text{ \AA}$ 로 측정되었다.

Mössbauer spectrum을 얻기 위해서 분말 시료와 단결정 시료를 준비하였다. Fig. 2에서 일반적인 투과 방법으로 취한 분말 시료의 경우 각각 12k, 4f<sub>IV</sub>, 4f<sub>VI</sub>, 2a, 2b로 명명된 5개의 자리에서 sextet가 형성되어 있음을 확인하였다. 그러나 단결정에서는 감마선의 방향을 c-축에 나란히 하여 측정한 결과 12k, 4f<sub>IV</sub>, 4f<sub>VI</sub>, 2a에서는 1, 3, 4, 6 번째 공명흡수선이 형성되어 예상한 바와 일치하고 있다. 즉 Table I에서 초미세 자기장의 방향이 결정의 c-축과 나란하면 2, 5번째의 공명흡수선은 전혀 나오지 않고 다만 1, 3, 4, 6번째의 흡수선이 3:1:1:3의 비율로 나오게 된다[6]. 그러나 2b 자리에서는 모든 선에 있어서 전혀 공명흡수가 이루어지지 않았다[8].

Mössbauer 효과 이론에서 공명흡수가 일어나는 확률은 다

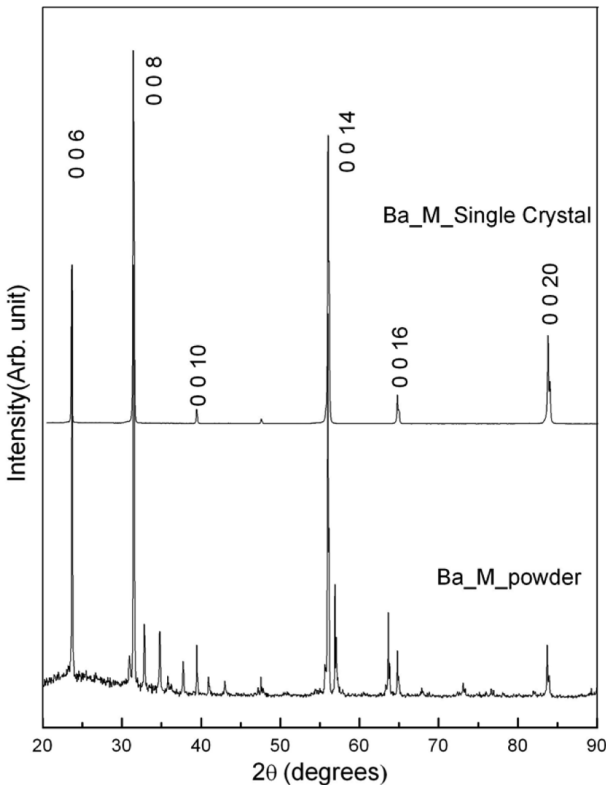


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Ba-ferrite powder and single crystal at room temperature.

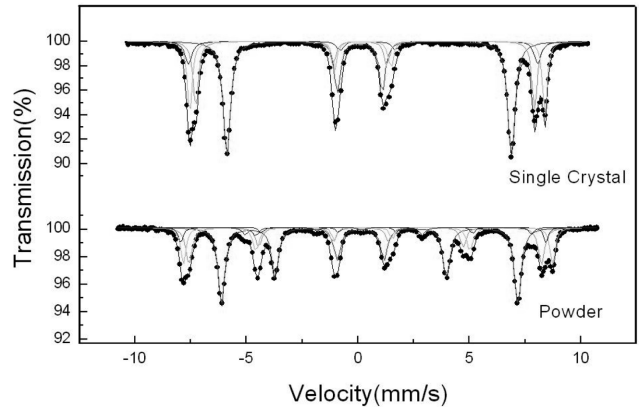


Fig. 2. Mössbauer spectra of Ba-ferrite powder and single crystal at room temperature.

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

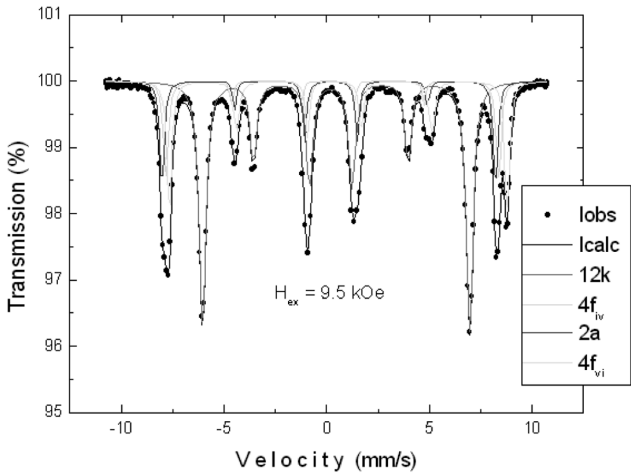
Position	Intensity	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 90^\circ$
1	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$	3	3	3
2	$\frac{2}{3}\sin^2\theta$	0	1.32	4
3	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2\theta)$	1	1	1
4	$\frac{1}{6}(1 + \cos^2\theta)$	1	1	1
5	$\frac{2}{3}\sin^2\theta$	0	1.32	4
6	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)$	3	3	3

음과 같은 식으로 주어진다.

$$f = e^{-k\langle x^2 \rangle} \quad (1)$$

여기서  $k$ 는 감마선의 파수이고  $x$ 는 원자의 변위에서 감마선과 같은 방향으로의 성분을 나타낸다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 원자의 진동이 증가하므로 공명흡수의 크기는 감소하게 된다. 그러나 다른 자리에서는 측정 가능한 정도로 공명흡수가 이루어지고 있는 반면 2b 자리에서 전혀 흡수선이 나타나지 않는다는 것은 매우 특이한 현상이다. 분말 시료에서는 크기가 작기는 하지만 분명히 2b 자리에 스펙트럼이 존재하였는데 단결정에서는 완전히 사라졌다.

2b 자리의 공명흡수가 c-축 방향에서는 전혀 일어나지 않고 있는지를 보다 확실하게 하기위해서 감마선의 방향을 c-축으로 고정하고 대신 외부 자기장을 c-축에 수직으로 가하여 스핀의 방향을 c-축에서  $\phi$ 만큼 회전시킨 후 Mössbauer spectrum을 취하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 스핀의



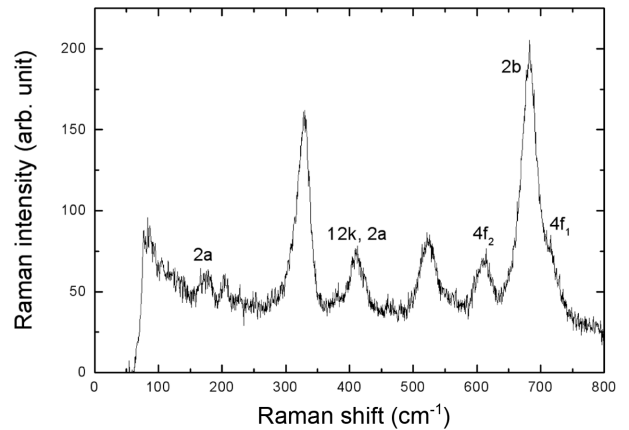
**Fig. 3.** Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at room temperature when the gamma-ray is in the c-axis and external field  $H_{ex} = 9.5$  kOe was applied vertical to c-axis.

회전각  $\phi$ 는 외부자기장  $H_{ex}$ 의 세기에 따라 달라지며  $H_{ex} = 9.5$  kOe의 경우 약  $38^\circ$  정도로 예상된다. 따라서 감마선의 방향이 스핀과  $38^\circ$ 를 유지할 때 2, 5번째 공명흡수선은 1번째 흡수선의 30% 정도로서 실험결과로 구한 32%와 거의 일치하고 있다. 그러나 여전히 2b 자리에서는 공명흡수선이 나오지 않고 있으므로 Fe 이온의 진동이 c-축에서는 진동 폭이 매우 커져서 공명흡수 확률이 0으로 근접하게 된 것으로 결론을 내릴 수 있다.

하지만 분말 시료에서는 2b자리의 흡수선이 분명히 존재하였으므로 c-축 이외의 다른 방향에서는 진동 폭이 크지 않을 것이며 만일 감마선의 방향을 c-축과 달리하면 흡수선이 나타날 것으로 예상된다.

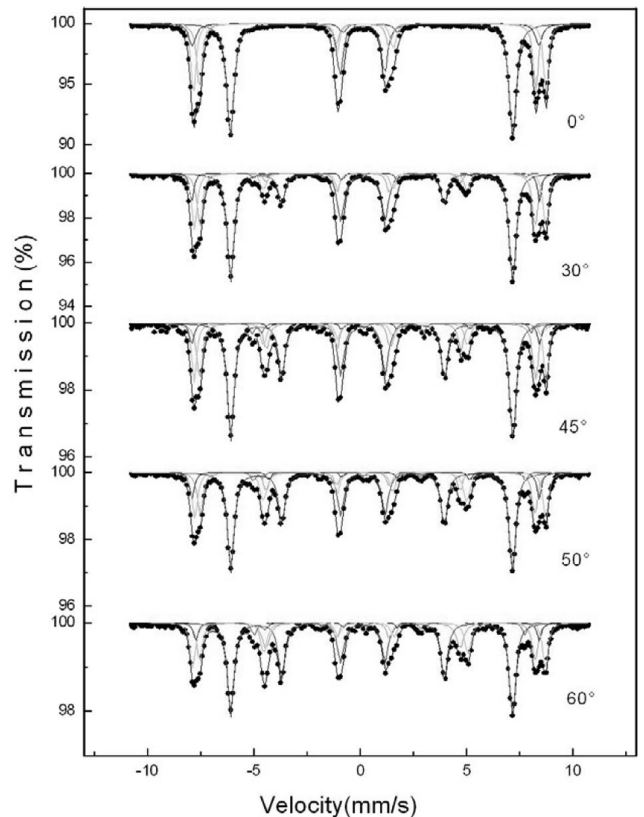
결정구조에서 2b-자리는 trigonal bipyramidal 자리로서 2개의 사면체가 한 면을 공유하여 맞대고 있는 형상으로서 주변의 사면체자리나 팔면체 자리에 비하여 대칭성이 심하게 일그러져 있고 그 결과 전기사중극자 분열 값이 분말시료에서 2.22 mm/s로 매우 큰 값을 갖고 있다. 따라서 열진동에 있어서도 다른 자리에서와는 형태가 많이 다를 것으로 예측할 수 있다. Raman Spectrum으로 측정된 결과 Fig. 4에서와 같이 2b 자리에서 spectrum의 세기가 다른 자리에 비하여 매우 크게 나타나고 있다. 이는 Mössbauer 공명흡수와는 반대되는 현상으로서 진동이 매우 활발하게 이루어지고 있음을 보여주고 있다.

X. Obadors 등[2]은 x-선 회절 분석을 통하여 2b 자리에 존재한다고 알려진 Fe 이온이 실제로는 인접한 2개의 4e 자리에 존재하고 있다고 주장하였다. 2b 자리는 2개의 사면체가 맞대고 있는 면의 중심부분이고 4e 자리는 이 면을 중심으로 위, 아래에 대칭으로 0.17 Å만큼 떨어진 위치에서 이중



**Fig. 4.** Raman spectrum of Ba-ferrite single crystal at room temperature.

우물형의 위치에너지를 가진다는 것이다. 그리고 극저온에서는 2개 위치에너지의 최저 부근에서 폭이 작은 진동을 하다가 온도가 증가되면서 점차 진동 폭이 커지고 어느 순간부터 두 위치에너지 사이의 터널링 현상이 시작되게 된다. 그러면 진동의 폭이 매우 커지게 되고 이로 인해 Mössbauer 공명흡수가 거의 0으로 떨어지게 된다고 하였다. 그러나 Collomb



**Fig. 5.** Mössbauer spectra of Ba-ferrite single crystal at room temperature when the gamma-ray has the  $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 50^\circ, 60^\circ$  direction with c-axis.

등[7]이 측정된 중성자회절 실험에서는 4.2 K의 극저온에서 Fe 이온이 면의 중심에 위치하는 것으로 관측되어 4e 자리의 존재를 부정하고 있다.

2b 자리에서의 진동을 보다 확실하게 규명하기 위하여 Mössbauer spectrum 측정시 감마선의 방향을 c-축에서부터 변화시켜 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 감마선이 c-축과 30°를 이룰 때 2, 5번 선이 나타나면서 동시에 2b 자리의 흡수선이 보이기 시작하였다. 각이 더 크게 변화하면서 2, 5번 선의 크기가 증가하고 2b 자리의 sextet 흡수선의 세기도 증가하였다.

식 (1)에서 원자의 진동 방향을 c-축과 c-평면으로 구분하여 감마선이 c-축과  $\theta$ 의 각을 이룰 때 감마선 방향의 진동 변위는

$$x^2 = z^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta$$

로 표기할 수 있고 여기서  $z$ 는 c-축 방향의 변위,  $r$ 은 c-평면에서의 변위를 각각 나타낸다. 그러면 공명흡수의 크기는

$$f = e^{-k^2 \langle z^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta \rangle}$$

에 비례하게 된다. 감마선의 입사방향이 c-축과  $\theta_1$ 인 경우와  $\theta_2$ 인 경우에 공명흡수의 비는

$$\begin{aligned} \frac{f_1}{f_2} &= e^{-k^2 \langle z^2 (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2) - r^2 (\sin^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_2) \rangle} \\ &= e^{-k^2 \langle z^2 (z^2 - r^2) (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2) \rangle} \end{aligned}$$

가 되므로 여기에 감마선의 14.4 keV에 해당하는  $k$  값을 입력하고 실험에 의해 측정된 공명흡수의 비  $f_1/f_2$ 를 대입하면  $z^2 - r^2$  즉 c-축 방향의 진동 폭과 c-평면에서의 진동 폭의 차이를 알 수 있다. 여러 각도에서 취한 Mössbauer 흡수면적을 기준으로 계산한 결과  $\langle z^2 - r^2 \rangle$ 의 값이 대략 0.06 Å<sup>2</sup>의 값을 가지고 있음을 보였다. 따라서 두 개의 4e 자리에 각각 최소 위치에너지를 가지고 고온에서 터널링 현상이 일어난다면 두 4e 자리의 간격은 최대로 0.12 Å까지 가능하다. 그러나 이 값은 Albanese 등[8]이 제시한 0.17 Å와는 차이를 보이고 있다.

## IV. 결 론

Ba-ferrite 단결정을 제조하여 결정 상태와 스핀 방향 등에 관하여 x-선 회절법, Mössbauer 분광법, 그리고 Raman Spectrum 등으로 연구하였다.

x-선 회절 분석 결과 결정의 c-축 면이 시료 전체에 걸쳐 한 방향으로 배열되어 있음을 확인하였고 Mössbauer 측정에서 Fe 이온의 스핀 방향이 c-축으로 나란히 배열되어 있음을 보여주었다. 결정의 5개의 Fe 자리 중 2b 자리에서는 bipyramidal 자리로서 c-축으로의 열진동이 온도 증가에 따라 매우 크게 일어나면서 진동 폭이 증가하여 실온 근방에서 Mössbauer 공명흡수가 거의 사라지는 현상이 나타나고 있다. c-축에서의 진동 폭은 다른 방향의 진동과 큰 차이를 보이고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 2008년도 원광대학교 교비지원에 의해 연구됨.

## 참고문헌

- [1] Kreber, U. Gonser, and A. Trautwein, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 263 (1975).
- [2] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, and J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **56**, 171 (1985).
- [3] J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, *J. Solid State Chem.* **137**, 127 (1998).
- [4] M. Bellotto, G. Busca, C. Cristiani, and G. Groppi, *J. Solid State Chem.* **117**, 8 (1995).
- [5] S. P. Marshall and J. B. Sokoloff, *Phys. Rev. B* **44**, 619 (1991).
- [6] A. R. Admonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, NJ (1960) pp. 57-62.
- [7] A. Collomb, P. Wolfers, and X. Obradors, *J. Magn. Mater.* **62**, 57 (1986).
- [8] G. Albanese, A. Dериu, and D. Cabrini, *Hyperfine Interaction*, **70**, 1087 (1992).
- [9] L. T. Corredor, D. A. Landinez Tellez, Jairo Rojas, and J. Albino Aguiar, *Brazilian J. Phys.* **33**, 733 (2003).

## The Thermal Dynamics of Fe Ion on the M-type Ba-ferrite

**Jung Chul Sur\***, **Jin Soo Ghim**, and **Choi Jong Wan**

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

(Received 3 January 2011, Received in final form 11 February 2011, Accepted 11 February 2011)

Mössbauer and Raman spectrum studies have been carried out on the 2b-site Fe ion in the Ba-ferrite (M-type). The thermal dynamics of Fe ion was analyzed by Mössbauer spectra at different angles between the  $\gamma$ -ray direction and c-axis. The vibration on the 2b-site was more active compare to other direction and had very strong intensity in the Raman spectrum.

**Keywords :** Ba-Ferrite, 2b-site, thermal dynamics, Mössbauer spectrum, Raman spectrum