

비정질 $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ 의 자기적 성질

김 정 기

한양대학교 자연과학대학 물리학과

The Magnetic Properties of Amorphous $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$

Jung-Gi Kim

Dept. of Physics, College of Natural Science Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

초 록 Mössbauer 분광법으로 비정질 $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ 의 자기적 성질을 연구하였다. 88K의 스펙트럼 분석에 의하면 초미세 자기장의 값은 140.5kOe이며 사중극자 분열은 거의 0의 값을 갖는데 이는 초미세 자기장이 전기장 기울기 주축에 대해서 무질서하게 나열함을 의미한다. 시료의 T_c 는 280K 이고 상자성 온도 영역에서는 사중극자 분열값은 온도에 무관하게 거의 일정한 값을 나타냈다. 되됨 없는 확률로부터 시료의 Debye 특성 온도 288K를 얻었다.

Abstract The magnetic properties of the amorphous $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ has been studied by Mossbauer spectroscopy in the temperature range of 88-400K. The analysis of the spectrum of 88K, the magnetic hyperfine field and quadrupole splitting are found to be 140.5kOe and almost zero, which means that the magnetic hyperfine field is randomly oriented with respect to the principal axes of the electric field gradient, respectively. The values of quadrupole splitting in paramagnetic phase with $T_c=280\text{K}$ are independent on the changes of temperature. Debye temperature is found to be about 288K from the analysis of recoilless fraction.

1. 서 론

강자성 비정질은 흥미로운 응용성 때문에 그동안 많은 연구가 행하여져왔다. 화학적 조성 $A_{100-x}B_x$ (A는 Fe, Ni, Cr과 Mo등과 같은 전이금속이며, B는 P, B, C나 Si등을 나타낸다.)으로, 이물질은 대부분 자기적 성질에 있어 보자력이 작고 자기이력곡선은 구형을 나타냄과 동시에 투자율이 큰 특징을 갖고 있어 유용한 물질로 각광을 받고 있다.¹⁻⁴⁾

Flanders et al.⁵⁾은 $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ 에 대한 거시적 연구에서 열처리 조건에 따라 시료의 큐리 온도 T_c 가 변함을 관측 하였다. 또한 이 연구에서 T_c 는 annealing 시간을 길게하면 할수록 빨리 평형점에 도달하며, 이러한 현상들은 시료내에서 유도된 anisotropy나 내부 friction의 방향을 결정해 주는 활성화 에너지가 열처리 조건에 의해서 변하는데 그원인이 있다고 보았다. 한편 T_c 는 물질내의 자성 이온의 주위 환경에 의존하는 초교환(superexch-

ange) 상호작용의 강도를 재는 척도가 된다. 그러나 이러한 상호작용의 정확한 기구를 파악하여 물질의 자기적 성질을 규명하기 위해 상호작용의 정확한 기구를 파악하여 물질의 자기적 성질을 규명하기 위해서는 시료내의 자성이온에 관한 미시적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 비정질 $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ 를 미시적 연구 방법의 하나인 Mössbauer 효과에 의한 시료의 초미세 자기장, 철이온의 자리 대칭성과 lattice진동 등을 관측하고, 자기이력 측정에 의해서 시료의 거시적인 자성에 관한 자료를 얻어 비정질의 자성을 지배하는 기구를 규명하는 이론적 체계확립에 기여하고자 한다.

2. 실험

본 연구의 시료 비정질 $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$ (METGLAS® 2826A)은 Allied Chemical Corp. 제품으로 두께는 0.05mm이고 폭은 1.8mm인 리본 모양을 하고 있다. Mössbauer 스펙

트럼을 얻기 위해서 사용한 분광기는 전기역학적 등가속도형인 Austin Science Associate, Inc., U. S. A, (ASA) 제품으로, 파형 발생기에 의해서 만들어진 전기적 신호가 선형 모터를 등가속도 직선 운동하게 설계되어 있다. 모터 끝에는 γ 선원인 Co^{57} 이 부착되어 Doppler 속도에 의한 추가적인 에너지를 가지고 시료에 흡수된다. γ 선원의 속도는 모터에 부착된 laser 간섭기를 써서 보정 하였으며, γ 선원은 항상 상온을 유지하였다. 시료의 온도의 존성을 측정하기 위해서 ASA의 온도 조절기 ($\Delta T = \pm 0.5K$)를 사용하였다. Data는 다중 채널기로 사용한 전산기의 각 채널에 쌓이게 하였다.

3. 결과 분석 및 논의

비정질에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 초미세 자기장(magnetic hyperfine field), 사중극자 분열(quadrupole splitting) 및 이성질체 이동(isomer shift)의 분포 함수항으로 분석할 수 있다.^{1,6)} 그러나 본 연구에서는 스펙트럼이 6개의 공명 흡수선으로 구성되었다는 가정하에 전산기를 사용하여 비선형 최소자승법에 의해서 실험치인 점을 Lorentzian 함수에 맞추어, 비정질 $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$ 의 온도 88K에 대한 분석 결과를 Fig. 1(a)에 그렸다. 분석에서 $A_i = A_{7-i}$ 와 $G_i = G_{7-i}$ ($i=1, 2, 3$)의 구속조건을 주었다. 여기서 A_i 와 G_i 는 i 번째 공명 흡수선의 면적과 반폭치이다. Fig. 1(a)에서 보듯이 공명 흡수선의 반폭은 결정체보다 큰 값을 갖는다. 이는 electronic 이완 시간이 Fe 핵의 Lamor 세차운동의 주기와 거의 같기 때문이다.⁴⁾ 88K에서 초미세 자기장의 크기는 140.54kOe이다. Fig. 1(b)와 (c)에는 표시된 각 온도에서의 스펙트럼을 분석하여 그렸다. 각 스펙트럼은 이중선으로 구성되어 있는데 이는 이들 온도에서 초미세 자기장을 갖지 않는 상자성 상태임을 나타내는 것이다. 이중항에 의한 공명 흡수선의 반폭은 약 0.42-0.48 mm/s로, Fe의 자연선폭 0.25mm/s와 비교할 때 큰 값이다. 이 값들이 측정 오차 범위내에서 일정한 값을 갖는다고 가정하면, 이완 효과는 온도에 무관함을 알 수 있다.

Fig. 2에는 본 시료에 대한 사중극자 분열 E_Q 의 온도 의존성을 그렸다. E_Q 는 스펙트럼이

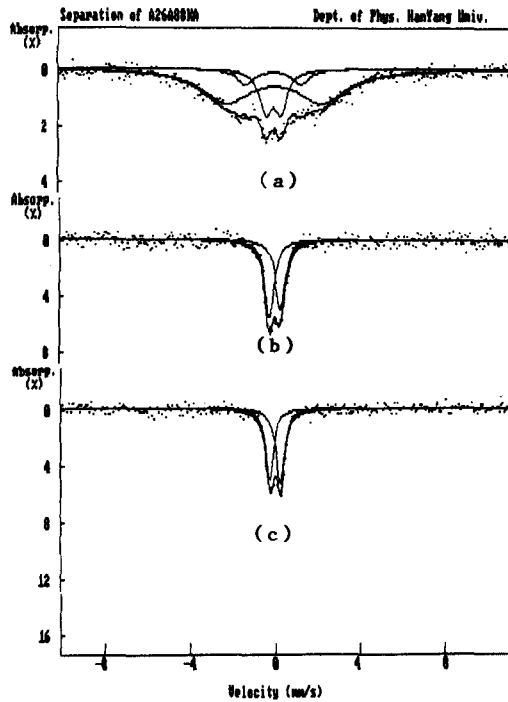


Fig. 1. Mössbauer spectra of (a)88K, (b) 248K, and (c) 300K. for the sample of $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$.

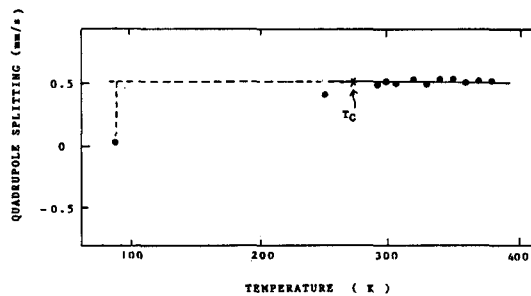


Fig. 2. Temperature dependence of the quadrupole splitting for the sample of $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$.

6개의 공명 흡수선으로 구성될 때는 식(1), 상자성 영역에서는 식(2)에 의해서 구할 수 있다.

$$E_Q = (V_6 - V_5 + V_1 - V_2) / 2 \quad (1)$$

$$E_Q = (V_1 - V_2) \quad (2)$$

여기서 V_i 는 i 번째 공명 흡수선의 중앙값을 의미하며 단위는 속도 단위인 mm/s이다. 그림에서 보듯이 88K에서 사중극자 분열치는 거

의 0의 값을 가지며, 상자성에서는 일정한 값 약 0.5mm/s를 갖는다. 사중극자 상호작용이 초미세 자기적 상호작용보다 작은 경우 사중극자 분열 E_Q는 식(3)으로 주어진다.⁷⁾

$$E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (3)$$

여기서 θ 와 ϕ 는 극좌표계에서의 초미세 자기장 벡타와 전기장 구배의 주축 사이의 방위각이다. 만약 최대 전기장 구배 q 와 비대칭 매개변수 η 가 θ 와 ϕ 에 무관하다면 모든 방향에 대한 E_Q의 평균값은 식(4)에서와 같이 0이 된다.²⁾ 이는 본 연구결과와 일치하며, 다른 말로 표현하면 초미세 자기장이 전기장 구배의 주축 방향에 대해서 무질서 하게 나열함을 의미한다.

$$\langle E_Q \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi E_Q \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 0 \quad (4)$$

상자성 영역에서의 평균 사중극자 분열값은 식(5)와 같이 쓸 수 있으므로 값 $e^2 q Q$ 가 온도에 무관하다면, 상당한 전기장 기울기의 비대칭이 존재함을 알 수 있다. T_c는 약 279 ± 3K로 Flanders et al.⁵⁾의 결과와 잘 일치한다.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} \quad (5)$$

시료내의 격자들의 운동에 의해서 좌우되는 Mössbauer 매개변수들은 Bose-Einstein 통계에 기초를 둔 조화진동자의 근사로 잘 표현되어진다. 특히 이성질체 이동은 격자 에너지 준위의 양자화 때문에 높은 온도에서는 온도 변화에 따라 일차적으로, 낮은 온도에서는 온도와는 무관한 경향을 보인다. Mazo et al.⁸⁾과 Collins et al.⁹⁾은 모든 양자효과가 kinetic 온도로 정의되는 T*를 도입함으로써 간단히 기술될 수 있음을 보였다. 즉 이성질체 이동 I. S.는 식(6)으로 쓸 수 있으며, T*는 Debye 모형에서 식(7)로 표현된다.

$$I.S. = A + B T^* \quad (6)$$

$$T^* = \frac{144 T^*}{\theta^3} \int_0^{\theta/2T} \left[\frac{z^3}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right] dz \quad (7)$$

여기서 A와 B는 최적상수, θ 는 Debye 온도이고, z는 식 $z = h\omega/kT$ 로 정의된다(η , ω 와 k는 각각 Planck 상수, 격자 진동수와 Boltzmann 상수이다.). Fig. 3에는 Debye 모형을

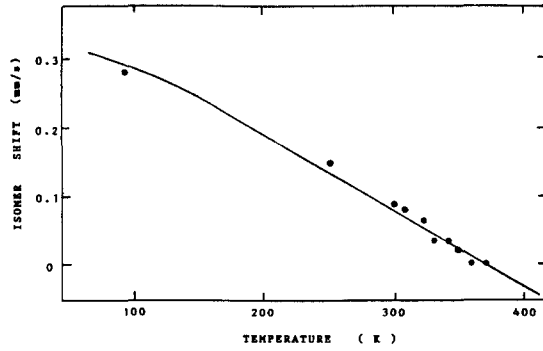


Fig. 3. Temperature dependence of the isomer shift for the sample of Fe₃₂Ni₃₆Cr₁₄P₁₂B₆.

이용하여 이성질체 이동의 온도의존성을 전산기로 분석하여 그린 것이다. 분석결과 $\theta = 334.58K$ 를 얻었다.

Fig. 4에는 Mössbauer 스펙트럼 면적의 자연대수를 취한 값, Ln(면적)을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 되됨 없는 공명흡수 확률 f는 식(8)로 표시할 수 있다.¹⁰⁾ 또한 T)θ의 온도 구간에서는 식(8)은 근사적으로

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\theta} \left[1 + \frac{4T^2}{\theta^2} \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right] \quad (8)$$

$$f \cong \exp \left[-\frac{6E_R T}{k\theta^2} \right] \quad (9)$$

식(9)와 같이 쓸 수 있다. f가 공명흡수선의 면적과 비례관계가 있다면 식(9)의 양변에 Ln(f) 취해주면 온도 T에 대한 일차식이 된다. 이때 실험치를 최소자승법에 의하여 맞춘 결과 특성 온도 θ 는 287.94K였다. 이 값이 온도 변화에 따른 이성질체 이동에서 구한 결과와 차이를 나타내는 것은 이성질체 이동의 분포를 고려하지 않았기 때문으로 f의 결과로 측정된 값이 더 신빙성이 있다고 할 수 있다.

Fig. 5에는 시료를 24시간 700K로 annealing한 후 상온에서 취한 스펙트럼이다. Fig. 1의 상온에서의 스펙트럼과 비교할 때 흡수율은 약 1/6정도인데, 이는 시료가 이미 결정화되었다는 것을 의미한다.

Fig. 6에는 시료의 상온에 대한 자기 이력 곡선이다. 그림에서 보듯이 상자성을 띄며 이는 Mössbauer 스펙트럼 결과와 잘 일치한다. Fig. 6(a)와 (b)는 각각 자장의 방향을 시료

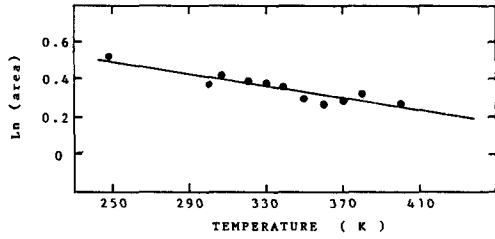


Fig. 4. Temperature dependence of the Ln (absorption area) for the sample of $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$.

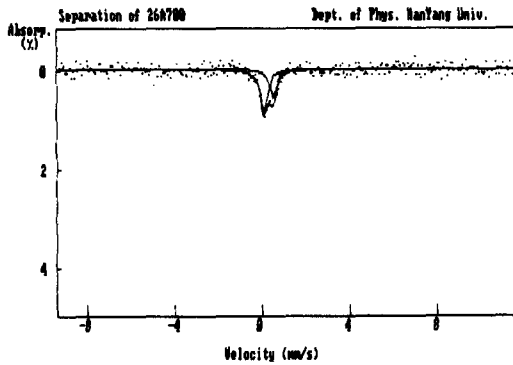


Fig. 5. Mossbauer spectrum for the annealed sample at 300K.

면에 수직(H_2) 및 수평(H_{11})하게, 표시된 크기까지 가해서 얻은 결과이다. 두 경우에서 자기화의 크기에는 큰 차이를 보이지 않았다.

4. 결 론

비정질 $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$ 의 88K에서의 Mossbauer 스펙트럼이 6개의 공명 흡수선으로 구성된다는 가정하에 Lorentzian 함수를 써서 전산기로 실험치에 맞추었다. 이 결과 88K에서의 초미세 자기장의 크기는 140.5kOe이고, 사중극자 분열값은 거의 0임을 관측하였다. 이 결과는 초미세 자기장은 전기장 구배의 주축 방향에 대해서 무질서 하게 배열됨을 암시하는 것이다. 상자성 큐리 온도 T_C 는 약 280K이며, 상자성 자기상 영역에서의 사중극자 분열의 온도 의존성은 온도 변화에 무관하다. 되 튼없는 확률값으로부터 구한 Debye 특성온도는 288K이다. 시료의 상온 자기 이력 곡선 결과는 Mossbauer 분광 결과와 잘 일치하며, 시료의 거시적 자기능률은 시료에 대한

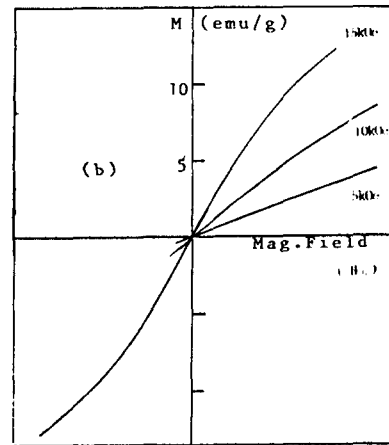
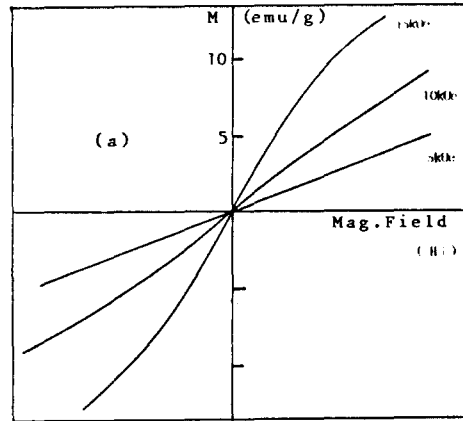


Fig. 6. Hysteresis curves at 300K for the sample of $Fe_{32}Ni_{36}Cr_{14}P_{12}B_6$.

인가 자기장의 방향에 무관하였다.

본 연구는 한양대학교 교내연구비 지원비에 의해서 이루어 졌으며 이에 감사하는 바이다.

5. 참 고 문 헌

1. P. J. Schurer and A. H. Morrish, Solid State Commun. **28**, 819(1978).
2. H. N. Ok and A. H. Morrish, Phys. Rev. B **22**, 4215(1980).
3. J. g. Kim and Y. J. Kim Sing. J. Phys. **6**, 21(1989).
4. J. G. Kim and Y. J. Kim, Sing. J. Phys. **6**, 21(1989).
5. C. C. Tsuei, G. Longworth, and S. C. Lin, Phys. Rev. **170**,603(1968).
6. P. J. Flanders, N. Morito and T. Egami,

- IEEE Trans. on Mag. Mag- **19**, 1910 (1983).
7. C. L. Chien, Phys. Rev. B18, 1003(1978).
8. H. N. Ok and J. G. Mullen, Phys. Rev. **168**, 563(1968).
9. R. M. Mazo and J. G. Kirwood, Phys. Rev. **106**, 1787(1955).
10. R. L. Collins and J. G. Cosgrove, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 507(1976).
11. R. L. Mossbauer and W. H. Wiedermann, Z. Phys. **159**, 33(1960).