

비정질 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 합금의 구조와 자성 연구

이희복, 송인명

공주대학교 물리교육과

충남 공주시 신관동 산 9-6, 314-701

유성초

충남대학교 물리학과

충북 청주시 개신동 산 48번지, 360-763

임우영

고려대학교 물리학과

서울특별시 성북구 안암동, 136-701

(1993년 8월 14일 받음, 1993년 8월 28일 최종수정본 받음)

비정질 합금 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 의 구조를 X-선 회절상을 분석하여 구하였다. 계산된 등경분포함수(RDF)의 첫번째 peak는 최인접 원자의 분포를 나타내는 것으로 Gaussian 함수형태를 나타낸다. 구조분석에서 본 시료의 최인접 원자배위수는 13.5이고, 최인접 원자간 평균거리 r_0 는 2.595 Å, 인접원자들의 분포를 나타내는 Gaussian 함수의 변수 δr 은 0.27 Å이다. 저온에서의 포화자화의 온도 의존성은 spin 파로 설명할 수 있으며, 이 때에 계산된 spin과 stiffness 상수는 117.8 meV Å²이다. 또한, 포화자화의 온도 의존성을 Handrich의 분자장 이론식과 맞추어 얻은 변수는 각각 $S=1/2$ 일 때 $\Delta=0.32$ 이고, $S=1$ 일 때 $\Delta=0.23$ 으로 이론식과 실험결과가 전체적으로 잘 일치한다. 구조분석 결과와 분자장 이론식에서 구한 변수를 활용하여 spin과 stiffness 상수를 계산할 수 있으며, 이로써 구한 값은 $S=1/2$ 일 때 149 meV Å²이고, $S=1$ 일 때 138 meV Å²이다. 또한, 평균 교환결합상수 $J(r_0)$ 는 $S=1/2$ 일 때 17.9 meV이고, $S=1$ 일 때는 $J(r_0)$ 는 6.7 meV 으로 추정된다.

I. 서 론

강자성 비정질 합금은 무질서한 구조(structural disorder)를 가지고 있으나, 자기적으로는 질서(ferromagnetic order)를 가지고 있어 오랫동안 학문적인 관심의 대상이 되어 왔다. 더구나, 비정질 금속은 고강인성 및 연자성 등재료적 특성이 우수하여 여러가지 자성재료로 널리 이용되고 있다. 최근에는 비정질 자성체의 열처리 조건을 조절하여 국소적 결정화를 형성케함으로써 자성재료로서의 특성을 향상시키고자 하는 초미세 결정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 비정질 합금의 특이한 자성은 대부분 그 구조적 특성과 밀접하다. 즉, 병

진이동 대칭성을 갖는 장거리 질서는 없지만, 인접한 원자들간에는 일정한 분포를 이루는 단거리 질서를 가짐으로써, 이러한 인접원자들간의 상호작용에 의하여 자기적 특성이 나타난다고 볼 수 있다. 이러한 단거리 질서는 원자분포함수로 나타낼 수 있으며, X-선 회절상을 정량적으로 분석하여 구할 수 있다[1].

본 연구는 액체금속 연구에 활용되어온 X-선 회절상의 분석방법을 비정질 금속 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 의 구조 분석에 이용하였다. 또한, 이 비정질 합금의 온도에 따른 포화자화값을 시료진동 자력계로 측정하여 Heisenberg 모델에 따라 저온에서의 spin과 stiffness 상수를 구하였다. 이와 다른 방법으로도 spin 파의 stiffness 상수를 계산하였는데, Handrich의 분자장 이론식과 온도변화에 따른 포화자화 값이 서로 일치할 때 구해지는 무질서 변수 Δ 와 구

* 1992년도 교육부 신소재 분야 연구비의 지원에 의하여 수행되었음.

조분석에서 구한 원자분포의 변수를 사용하였다. 또한, 이외 같은 분석과정에서 Heisenberg 이론의 교환결합상수(exchange coupling integral)를 유추할 수 있었다.

II. 실험 방법

본 시료는 각 원자를 조성비율로 섞어 모합금으로 만든 다음, 다시 녹여서 고속 회전하는 실린더 위에 분사시킴으로써, 초고속 냉각에 의한 비정질 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 길이가 1-2 m, 두께 20-40 μm , 폭은 2-3 mm 이었다. 제작된 비정질 합금의 조성비율은 원자발광분석기로 성분조사하여 확인하였다. 비정질 합금 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 의 구조를 정량적으로 분석을 하기 위하여, X-선 회절장치(SINTAG제)를 사용하였다. 이때, $\text{Mo-K}\alpha$ 선($\lambda=0.7107\text{\AA}$)을 사용하였고, 정밀하게 조정된 LiF 결정 monochromator, PHA(pulse height analyzer), scintillation counter 등을 사용하여 2 θ 방법으로 5°에서 160°까지 0.02° 간격으로 X-선 회절상을 얻었으며, 총 측정에 약 48시간이 소요되었다. 시료의 포화자화는 시료진동자력계(VSM, EG & G PARC-155)를 사용하여 80° K 에서 800° K 까지의 온도범위내에서 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 구조분석

측정된 X-선 회절상은 그림 1과 같이 20°와 34° 근방에서 매우 넓은 halo상을 나타내었다. 이 때, 첫번째의 peak로 부터 Scherrer 공식[2]에 따라 추정된 초미립결정입자의 크기는 약 14.5 \AA 으로써 매우 짧은 단거리 질서를 나타냈다.

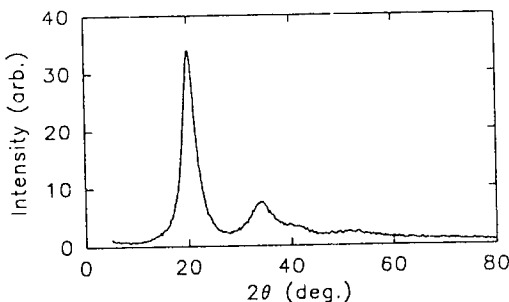


Fig. 1. Observed intensity I_{obs} of X-ray diffraction pattern vs 2θ for amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy.

회절상의 세기 I_{obs} 는 간섭성 세기(coherent intensity : I_c)와 비간섭성 세기(Compton modified scattering : I_{inc}), 형광복사 및 장치의 불안정성에 기인한 background I_b , 그리고 전체적으로 영향을 주는 Lorentz 편광계수 P 와 흡수계수 A 등으로 이루어져 있다. 즉,

$$I_{\text{obs}}(2\theta) = (I_c + I_{\text{inc}} + I_b)PA \quad (1)$$

여기서, A 는 일반적으로 각도에 무관하다. A 와 $P(2\theta)$ 를 보정하고, 전자단위계로 환산된 I_c 를 계산하기 위하여 큰 각도 근방에서 다음식을 만족하도록 규격화 상수 α 를 구한다.

$$I_c(\kappa) = \left(\frac{I_{\text{obs}}}{PA} - I_{\text{inc}} - I_b\right)\alpha \approx \sum x_m f_m^2(\kappa) \text{ for } \kappa > 10 \text{\AA}^{-1} \quad (2)$$

κ 는 역격자 변수로써 θ 를 $(4\pi/\lambda) \sin \theta$ 으로 변수 변환한 것이다. 또한, x_m 은 m 원자의 조성이고 $f_m(\kappa)$ 은 m 원자의 원자산란인자(atomic scattering factor) [4]이다. I_{inc} 는 X-선 측정신호 처리과정에서 PHA의 조절된 탄성산란된 X-선 세기만을 선택함으로써 대부분 제거할 수 있지만, 프로그램에서 Compton 산란인자[3]에 반경험상수를 곱하여 I_b 와 같이 제거하면 된다. 전자단위계로 환산된 I_c 는 그림 2와 같다.

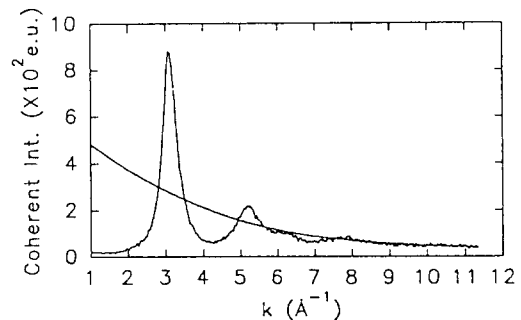


Fig. 2. Coherent intensity I_c in electron units vs κ for amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy is represented by the oscillating curve. The smooth varying curve corresponds to $\sum x_m f_m^2(\kappa)$.

Faber-Ziman 형의 구조인자(structure factor : $a(\kappa)$)는 I_c 를 이용하여 다음과 같이 구할 수 있다[1].

$$a(\kappa) = \frac{I_c(\kappa) - [\sum(x_m f_m^2 - \sum(x_m f_m)^2)]}{\sum(x_m f_m)^2} \quad (3)$$

분석된 $a(\kappa)$ 는 그림 3과 같다.

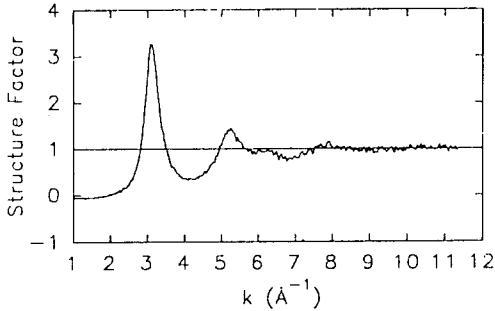


Fig. 3. Faber-Ziman structure factor $a(\kappa)$ vs κ for amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy.

역격자 공간의 구조인자는 Fourier 변환을 통하여 격자공간의 원자분포함수(atomic distribution function : $W(r)$)를 구할 수 있다. 즉,

$$W(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) = \frac{2}{\pi} \int \kappa(a(\kappa) - 1)\sin(\kappa r)d\kappa \quad (4)$$

여기서 ρ_0 는 평균원자수 밀도(원자수/Å³)이고 $\rho(r)$ 은 어느 한원자를 중심으로 하여 거리가 r 인 지점에 있는 원자수 밀도이다. 본 시료의 $W(r)$ 은 그림 4와 같다.

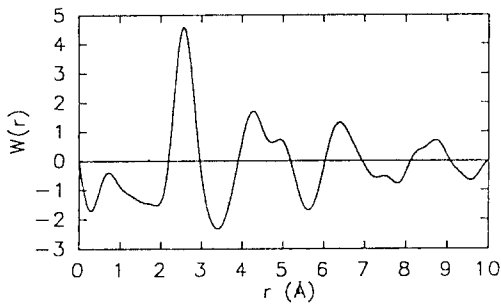


Fig. 4. Atomic distribution function $W(r)$ of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy.

이 결과로 부터 동경원자분포함수(radial distribution function : RDF)는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rW(r) \quad (5)$$

계산된 RDF 는 그림 5와 같다.

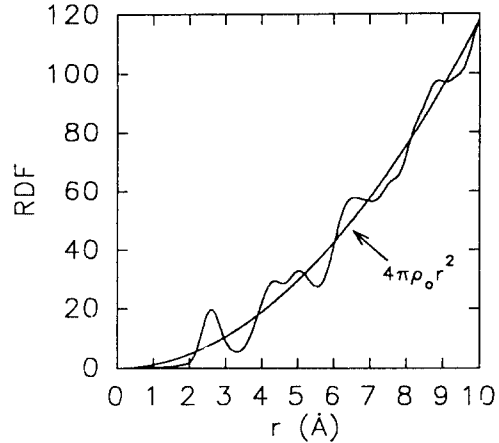


Fig. 5. The $RDF(r)$ of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy is represented by the oscillating curve. The smoothly rising curve represents the average atomic density $4\pi r^2 \rho_0$.

이 그림에서 RDF 를 지나는 부드러운 곡선은 $4\pi r^2 \rho_0$ 이다. RDF 곡선은 임의의 원자로 부터 거리가 r 만큼 떨어진 지점을 반경으로 하는 구각안의 원자수에 해당하므로 최인접 원자수는 RDF 의 첫번째 peak 밑의 면적을 계산하면 된다. 그림 5에 RDF 의 첫번째 peak를 Gaussian 함수로 맞추어 그려넣은 것은 그림 6과 같다. 이 때 사용한 Gaussian 함수 $F(r)$ 은 다음과 같다.

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{\delta r} \right) \exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2(\delta r)^2} \right] \quad (6)$$

본 시료의 경우 최인접원자들의 평균거리 r_0 는 2.595 Å, 최인접 원자수 Z 는 13.5이고, δr 은 0.27이다.

2. 포화자화의 온도의존성

현재까지 알려진 여러가지 실험결과로 비정질 강자성 합금에는 장파장 spin 파가 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 즉, 강자성 spin파 분산관계는 다음과 같다.

$$E(\kappa) = \Delta + D\kappa^2 + E\kappa^4 + \dots \quad (7)$$

여기서 $\Delta (\ll D\kappa^2)$ 는 dipole-dipole 상호작용에 기인한

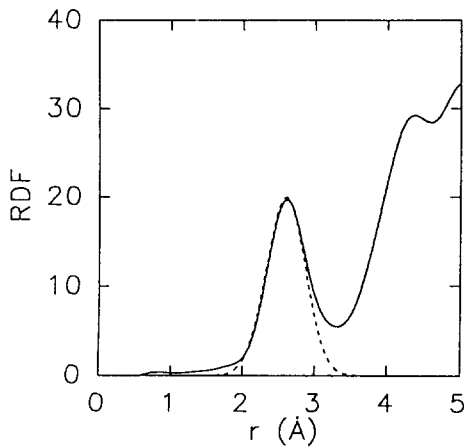


Fig. 6. The $RDF(r)$ of amorphous $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy (oscillating curve), and the fitted Gaussian function to the first peak of RDF (dotted curve).

에너지 gap이고, D 는 spin파의 stiffness 상수이다. 저온에서 포화자화의 온도 의존성은 Heisenberg 모델에 따라 다음과 같이 주어진다[5].

$$\frac{[M(0) - M(T)]}{M(0)} = \frac{\Delta M(T)}{M(0)} = BT^{3/2} + CT^{5/2} + \dots \quad (8)$$

양자화된 spin파 이론에 따르면 B 와 C 는 spin파 stiffness 상수와 다음과 같은 관계에 있다.

$$B = \zeta(3/2) [g\mu_B / M(0)] (\kappa_B / 4\pi D)^{3/2} \quad (9)$$

$$C = \zeta(5/2) [g\mu_B / M(0)] (\kappa_B / 4\pi D)^{5/2} \langle r^2 \rangle \quad (10)$$

여기서 $\zeta(3/2) = 2.612$, $\zeta(5/2) = 1.341$ 으로써 Riemann의 ζ 함수이고, $\langle r^2 \rangle$ 는 교환상호작용의 제곱평균거리이다. 비정질 강자성체의 경우도 이 관계가 잘 성립된다고 알려져 있다.

본 시료의 포화자화 M 의 온도의존성을 환산하여 그림 7에 나타내었다. 이때 외삽법으로 구한 $M(0) = 179$ emu/g이며, $T_C = (705 \pm 3)^\circ K$ 이고, 장파장의 spin파 이론이 적용되는 낮은 온도범위 ($T < 250^\circ K$)에서 최소 자승법에 의하여 구한 B 와 C 는 각각 $B = 1.67 \times 10^{-5} K^{-3/2}$, $C = 1.77 \times 10^{-8} K^{-5/2}$ 이다. g 값은 2.04로 강자성

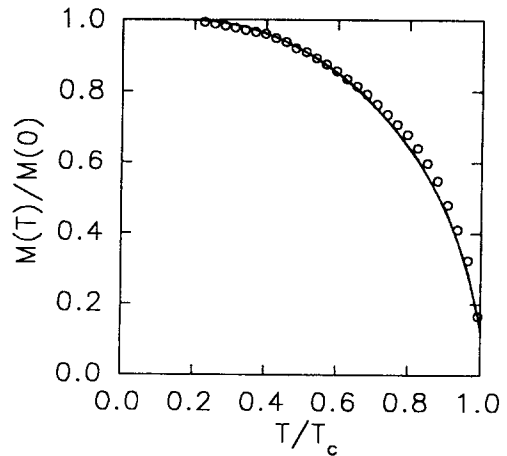


Fig. 7. Reduced magnetization vs reduced temperature of amorphous $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy. Open circles represent the experimental points. The solid curves corresponding to $\Delta = 0.32$ for $S = 1/2$ and $\Delta = 0.23$ for $S = 1$ are exactly coincident.

공명실험(FMR)의 측정값[6]을 사용하였다. 이 값을 (9)식과 (10)식에 넣어 D 를 구하면 $D_M = 117.8 \text{ meV}\text{\AA}^2$ 이다. 참고로 중성자 산란 실험으로 구한 D 값[7]은 $D_N = 156 \text{ meV}\text{\AA}^2$ 으로 VSM은 시료전체의 magnon 분산 관계($g(\omega)$)의 평균값을 측정하는 반면, 중성자산란 실험은 κ^2 항만을 가정하여 실험치를 재규격화하여 구했기 때문으로 추측된다. 그러나, (8)식의 우변의 첫번째항은 $g(\omega) \sim \omega^{1/2}$ 에 기인하는 데 B 값이 C 값보다 월등히 크므로 저온에서의 VSM의 실험결과로 구한 D_M 값은 정당화될 수 있다. 특히, 이 시료의 경우와 같이 D_M 유난히 작은 경우는 INVAR 특성을 나타낸다[6]. 이밖에 교환상호작용의 제곱평균거리 $\langle r^2 \rangle$ 은 6.4\AA^2 이다. 중성자 산란 실험은 주로 상온이상의 온도에서만 수행되므로, D_N 값은 0 K로 외삽하여 얻어진 것이다.

온도변화에 따른 포화자화값의 변화를 전반적으로 잘 설명할 수 있는 이론은 Handrich에 의하여 제안된 비정질 강자성 금속에 대한 분자장 이론이다[8]. Heisenberg Hamiltonian으로 부터

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (11)$$

이며 $J_{ij}(r_{ij})$ 는 $J_{ij}(r_{ij}) = \langle J(r_0) \rangle + \Delta J_{ij}(r_{ij})$ 로서 $\langle J \rangle$ 는 최인접원자의 spin 간의 평균 교환결합상수이고, ΔJ_{ij}

는 비정질 강자성체의 최인점 spin의 넓은 분포때문에 생긴 교환결합상수의 편차라고 할 수 있다. 따라서, 분자장 이론은 다음과 같은 Brillouin 함수 (B_s)의 평균값이 될 것이다. 즉,

$$M(T)/M(0) = (1/2)[B_s(1 + \Delta)x + B_s(1 - \Delta)x] \quad (12)$$

여기서 x 는

$$x = [3S/(S + 1)](T_c/T)[M(T)/M(0)] \quad (13)$$

이다. 위의 두 식에서 $M(T)/M(0)$ 가 같도록 연립으로 x 를 구하고, 다시 (12)식에 대입하여 $M(T)/M(0)$ 를 구하면 된다. 이 때 Δ 는 무질서 정도를 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta^2 = \langle \Delta J \rangle^2 / \langle J \rangle^2 \quad (14)$$

그림 7에는 환산된 포화자화의 실험값과 (12)식으로 맞춘 곡선을 함께 나타내었다. 가장 잘 맞춰진 이론식의 변수는 $S=1/2$ 일 때 $\Delta=0.32$ 이었고, $S=1$ 일 때 $\Delta=0.23$ 이었다. 앞절에서 분석한 본 시료의 구조와 자성을 설명하기 위하여 spin과 여기 이론을 비정질 강자성체에 적용하여 spin파의 에너지를 구하면

$$E(\kappa) = 2S\rho_0 \int J(r_{ij})g(r_{ij})[1 - \exp(-i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_{ij})]d^3r_{ij} \quad (15)$$

으로 주어진다. 등방성이 있고 장파장 근사(small κ)의 범위에서 (15)식을 전개하여 다음을 구할 수 있다.

$$D = \frac{1}{3} S \int r^2 J(r) F(r) dr \quad (16)$$

여기서 i 원자를 기준으로 j 원자의 위치를 r 로 나타내었다.

$J(r)$ 을 근사적으로

$$J(r) = \overline{J(r_0 + \delta r)} \sim J(r_0) \Delta J \quad (17)$$

로 나타낸다면, (16)식은 다음과 같이 단순화 시킬 수 있다. 즉,

$$D = D(0)[1 - Z(\delta r/r_0)(\Delta J/J(r_0))] \quad (18)$$

여기서 $D(0) = (1/3)[ZSJ(r_0)r_0^2]$ 이다. 평균값 $J(r_0)$ 은 분자장 이론에서 T_c 와 다음과 같은 관계에 있다. 즉,

$$T_c = [S(S+1)/3\kappa_B] \int F(r)J(r)dr \approx [S(S+1)/3\kappa_B]ZJ(r_0) \quad (19)$$

이 된다. 본 시료의 경우 위에서 구한 변수들을 대입하면 $S=1/2$ 일 때, $J(r_0)$ 는 17.9 meV 이며, $S=1$ 일 때, $J(r_0)$ 는 6.7 meV 이다. 이 두 값은 이론값에 불과하며 물질내의 spin값에 따라 달라진다. 또한, D 를 구하는 새로운 방법으로 구조분석결과와 Δ 를 (18)식에 대입하여 D 를 구하면, $S=1/2$ 일 때 149 meVÅ² 이고, $S=1$ 일때 138 meVÅ² 이다. 이 값들은 B 및 C 로 구한 D_M 값보다 크고 중성자 산란 실험결과와 D_M 값보다는 작게 나타났다.

같은 원소로된 비슷한 조성의 비정질 강자성체의 경우 반경험적으로 $J(r)$ 의 함수형을 추측할 수 있다.

$$J(r) = J(r_0)\exp[\alpha(r/r_0) - 1] \quad (20)$$

본 시료의 경우 함수형 $J(r)$ 을 (16)식에 직접 대입하여 D 값을 산출할 수 있다. 이때, 위에서 계산한 D 값과 비교하여 추측되는 α 값은 -4.5이다. 최인점원자들의 평균거리 r_0 가 일정할 때 δr 에 따른 $J(r_0)$ 의 변화를 구하면 그림 8과 같이 최인점 원자들의 분포가 커짐에 따라 $J(r_0)$ 도 커지게 된다.

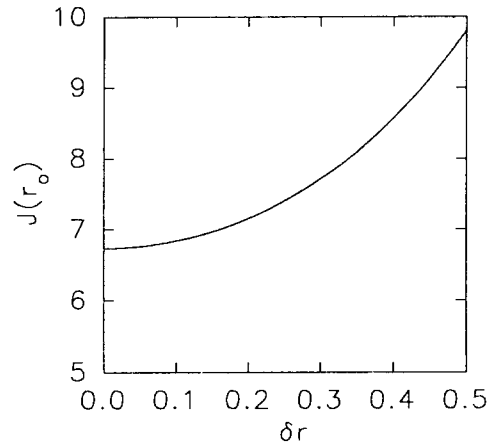


Fig. 8. Schematic diagram of $J(r_0)$ vs δr at the fixed r_0 for amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy.

이로써, 원자간의 평균거리가 작아지고 최인점 원자들의 분포가 넓어질수록 T_c 가 상승하며, D 값은 감소하게 될 것으로 추측된다.

IV. 결 론

참 고 문 헌

비정질 합금 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 의 구조분석 및 자성 연구를 통하여 다음과 같은 중요한 정보를 얻을 수 있었다.

1. 최인접 원자들은 Gaussian 분포를 이루며 최인접원자수는 13.5이고, 평균 최인접원자거리는 2.595 \AA 이다. 최인접 원자들의 분포정도를 나타내는 δr 은 0.27 \AA 이다.
2. 포화자화의 온도의존성으로 부터 Heisenberg 모델로 계산한 spin파의 stiffness 상수는 117.8 meV\AA^2 이며, 중성자 산란실험에 의한 측정값 156 meV\AA^2 보다 작아 INVAR 특성을 나타낸다.
3. 포화자화의 온도의존성은 Handrich의 분자장 이론과도 잘 일치하며, 이때 얻어진 변수와 구조분석 결과를 사용하여 spin파의 stiffness 상수를 산출할 수 있다. 이렇게 구한 D 값은 $S=1/2$ 일 때 149 meV\AA^2 이고, $S=1$ 일 때 138 meV\AA^2 이다.
4. 평균 상호결합상수 $J(r_0)$ 는 $S=1/2$ 일 때 17.9 meV 이고, $S=1$ 일 때 6.7 meV 로 추정된다. 또한, $J(r)$ 의 함수 형태를 추측할 수 있고, 이로써 원자분포의 정도 (δr)가 자성에 미치는 영향을 알 수 있다.

- [1] Yoshio Waseda, "The structure of non-crystalline materials" McGraw-Hill, N, Y., (1980).
- [2] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction," (2nd Ed., Addison-Wesley, London, pp.102, 1978).
- [3] G. Pálkás, Acta. Cryst. A29, 10(1973).
- [4] The international union of crystallography "International tables for X-ray crystallography,"(The Kynoch Press, England, Chap. 2. (1984)
- [5] S. N. Kaul, Phys. Rev. B27, pp.5761(1983).
- [6] S. C. Yu, J. W. Lynn, J. J. Rhyne, and G. E. Fish, J. Mag. and Mag. Materials 97, pp.286 (1991).
- [7] S. C. Yu and J. W. Lynn, J. Apple. Phys. 63, pp.4083(1988).
- [8] K. Handrich, Phys. Status Solidi 32, K55, (1969).

Structural Analysis and Magnetic Properties of Amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ Alloy

Heebok Lee, In-Myoung Song

Department of Physics, Education, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea

Seong-Cho Yu

Department of Physics, Education, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea

Woo-Young Lim

Department of Physics, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received 14 August 1993, in final form 28 August 1993)

The X-ray diffraction pattern of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy was analyzed to obtain the radial distribution function (RDF) where the first peak was in the form of Gaussian function. The calculated coordination number of the form of Gaussian function. The calculated coordination number of the sample is 13.5, the mean distance between near-neighbor atoms r_0 is 2.595 \AA , and a Gaussian parameter δr indicating near-neighbor atomic distribution is 0.27 \AA . The temperature dependence of saturated magnetization at low temperature could be explained by spin wave excitations theory yielding the spin wave stiffness constant as 117.8 meV\AA^2 . Also, we tried to fit the observed temperature dependence of saturated magnetization with the Handrich's equation of the modified molecular field theory for the amorphous ferromagnet. Nice fittings are obtained when we used the parameters $\Delta=0.32(S=1/2)$ and $\Delta=0.23(S=1)$, respectively. Finally, the calculated spin wave stiffness constant using the parameters and the structural data are 149 meV\AA^2 for $S=1/2$ and 138 meV\AA^2 for $S=1$, respectively. The mean exchange coupling integral between near-neighbor atoms was estimated to be 17.9 meV for $S=1/2$ and 6.7 meV for $S=1$.