

Mössbauer 분광법을 이용한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 연구

백 승 도

강남대학교 이공대학 물리학 실험실

A study on $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ by Mössbauer spectroscopy

S. D. Baek

Lab. of Phys., Kang Nam University, Yong In 449-900, Korea

초 록 Ni를 Cd로 대치시켜 세라믹 소결법으로 합성한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 X-ray 회절선을 측정하여 구조를 확인하고, 형성된 결정체의 격자 상수를 조사하였다. 이 시료의 Mössbauer 스펙트럼을 80K-900K의 온도 영역에서 측정 분석하여 Mössbauer parameter의 온도 의존성과 Fe이온에 대한 자료를 얻고, 이 자료를 토대로 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 자기 전이 현상과 Curie온도 T_c 와 격자 비열 및 Debye 온도와 같은 물성을 조사하였다.

Abstract The crystal structure and lattice constant of the Cd substituted mixed ferrite $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$, synthesized by the ceramic sintering method, were investigated with the X-ray diffraction pattern. The magnetic transition phenomenon, the Curie temperature T_c , the lattice specific heat and Debye temperature of this sample were studied by the analysis of the Mössbauer spectra in the temperature range from 80K up to 900K.

1. 서 론

Fe_2O_3 를 모물질로 사용한 연자성 재료의 일종인 스피넬형 산화물 페라이트는 MFe_2O_4 분자식으로 표현된다. 여기서 M은 2가의 금속 양이온으로서 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이 포함된다. 스피넬형 페라이트에서 M이온으로서 Zn^{2+} 이나 Cd^{2+} 와 같은 비자성 이온이 사용되면 normal 스피넬 구조를, 그 외의 자성 이온이 사용되면 inverse 스피넬 구조를 이루고, 이에 따라 물질의 자성이 다르게 나타나며, 결정 격자에 공존하는 두개의 site [octahedral site(B-site)와 tetrahedral site(A-site)]를 차지하는 금속 양이온의 종류나 분포비에 따라 자성이 뚜렷하게 변한다¹⁻³⁾. 특히 $NiFe_2O_4$ 는 inverse 스피넬 구조의 준강자성을 띄는 페라이트의 대표적인 물질로서 Ni이온을 Zn이온으로 대치시켰을 때 나타나는 물성 변화에 대한 연구는 혼합형 페라이트의 기본 성질을 밝히는데 많은 공헌을 해왔다^{4,5)}. 최근 까지도 혼합형 페라이트에 관한 연구는 주로

자성 이온과 비자성 이온의 혼합에 의해 나타나는 물성 변화에 대해서 활발히 진행되고 있으며^{6,7)}, 특히 Ni와 Cd를 혼합한 Ni-Cd 페라이트의 경우 W. Karner⁸⁾나 P. Muthukumarasamy⁹⁾ 등에 의해 일부 연구된 바 있다.

본 실험에서 사용한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 는 Ni이온을 비자성 이온인 Cd로 치환시킨 혼합형 페라이트의 일종으로서 Ni가 B-site를, Cd가 A-site를 선호한다는 점을 고려하면, 금속 이온들이 $(Cd_{0.2}Fe_{0.8})A[Ni_{0.8}Fe_{1.2}]BO_4$ 의 site분포를 갖는 것으로 볼 수 있다¹⁰⁾.

Mössbauer 분광법은 이미 알려진 바와 같이 분해능이 매우 우수한 실험 방법으로서 페라이트의 자기적 성질을 밝히는데 뚜렷한 효과를 보이고 있으며, 특히 온도 변화에 따른 Mössbauer 스펙트럼은 시료의 자성, 자기 전이 현상, 비열 또는 Debye 온도와 같은 물리적 성질을 성질을 밝히는데 매우 편리하다. 이에 본 실험에서는 세라믹 소결법으로 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 를 합성하여 X-ray 회절선을 측정하여 시료의 구조를 확인한 후, 80K-900K의 온

도 범위에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정 분석하여 시료내의 Fe이온에 관한 정보를 얻고 이를 토대로 시료의 기본 물성들을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시약은 Merc사의 CdO (99%)와 Shinyo pure chemicals사의 Fe_2O_3 (95%), Kishida사의 NiO(99%)이다. 이 시약들을 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 조성비에 맞게 평량하여 ball mill을 사용하여 혼합하였다. 혼합시에 톨 알코올을 첨가하여 혼합이 잘 이루어지도록 하였으며, 혼합이 끝난후 200°C에서 건조시켜 알코올을 모두 제거하였다. 시료의 소결은 muffle형 전기로를 사용하여 공기 분위기하에서 먼저 600°C로 8시간동안 예열한 후 다시 1000°C에서 15시간동안 소결하였다. 소결이 끝난후 상온까지 자연 냉각시켰으며, 시료를 powder로 만들어 X-ray 회절선 측정용 시료로 사용하였고, 일부는 Boron Nitride와 혼합하여 직경 20mm, 두께 1mm의 원판형으로 성형하여 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

실험에서 사용한 X-ray 회절기는 Philips사의 PW-1729형으로서 X선원은 Ni filter를 사용하여 얻은 파장 1.5418Å인 $CuK\alpha$ 선이었고, 측정 회절각 2θ 를 10°-80°의 범위에서 필라멘트 전류를 20mA, 가속 전압을 30kV로 하여 상온에서 시료의 X-ray 회절선을 powder법으로 측정하였다. Mössbauer spectrometer는 Austin사의 S-600형으로서 등가속도형이며, 감마선원은 Rhodium에 dope시킨 5mCi의 Co^{57} 이었다.

Mössbauer 스펙트럼은 시료의 온도를 80K-900K까지 변화시키며 측정하였으며, 상온 이하의 온도에서는 저온용 dewar를, 상온 이상의 온도에서는 Mössbauer 스펙트럼 측정용 진공 소형로를 사용하였다. 측정시 시료의 온도는 온도 조절장치를 사용하여 $\pm 1K$ 의 온도 오차범위에서 유지할 수 있었으며, 감마선원과 검출기사이의 거리는 120mm를 유지하였고, Doppler 속도는 $\pm 10mm/sec$ 의 범위로 하였다. 또한 Doppler 속도는 Michelson형 속도 측정장치를 사용하여 순수철의 Mössbauer 공명 흡수

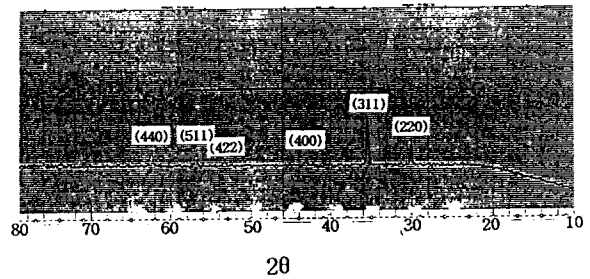


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$.

선에 대한 상대 속도로 직접 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

상온에서 측정된 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 X-ray 회절선은 Fig. 1과 같으며 나타난 회절선 피크는 각각 (220), (311), (422), (511), (440)면에 의한 것으로 확인되었으며, 이것으로부터 시료가 face-centered cubic구조를 갖는 spinel의 단일상으로 형성되었음을 알 수 있다. X-ray 회절선의 각 피크에 대한 2θ , d, h, k, l값을 이용하여 Nelson-Riley법으로 계산한 격자 상수 값은 8.41Å으로서 $NiFe_2O_4$ 의 8.34Å 보다 약간 크다¹¹⁾. 대치된 Cd이온에 의해 격자 상수가 커진 이유는 $NiFe_2O_4$ 나 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 가 같은 fcc구조임을 고려하면 구조적인 면 보다는 대치된 두 이온의 크기때문에 다른 결과로 해석할 수 있다. 즉 대치된 Cd이온의 반경(0.97Å)이 Ni이온의 반경(0.69Å)보다 크기 때문에 격자 상수가 커진 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 온도에 따라 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸 것으로서 700K까지는 6선 공명 흡수선으로 나타나고 있다. 이 6선 흡수선은 A-site와 B-site에 놓인 Fe이온에 의한 두쌍의 Zeeman 분열에 따른 공명 흡수선의 중첩 결과이다. 그림에서는 Fe이온의 각 site 분포비에 따른 흡수선을 Lorentzian 선형에 맞춰 계산하여 얻은 두쌍의 6선 흡수선의 위치를 각각 표시하였다. 이러한 6선 흡수선은 800K이상의 온도에서는 이완 현상을 보이다가 850K에서 상자성에 따른 한쌍의 2중선으로 변화되었다. 이 2중선은 trigonal field가

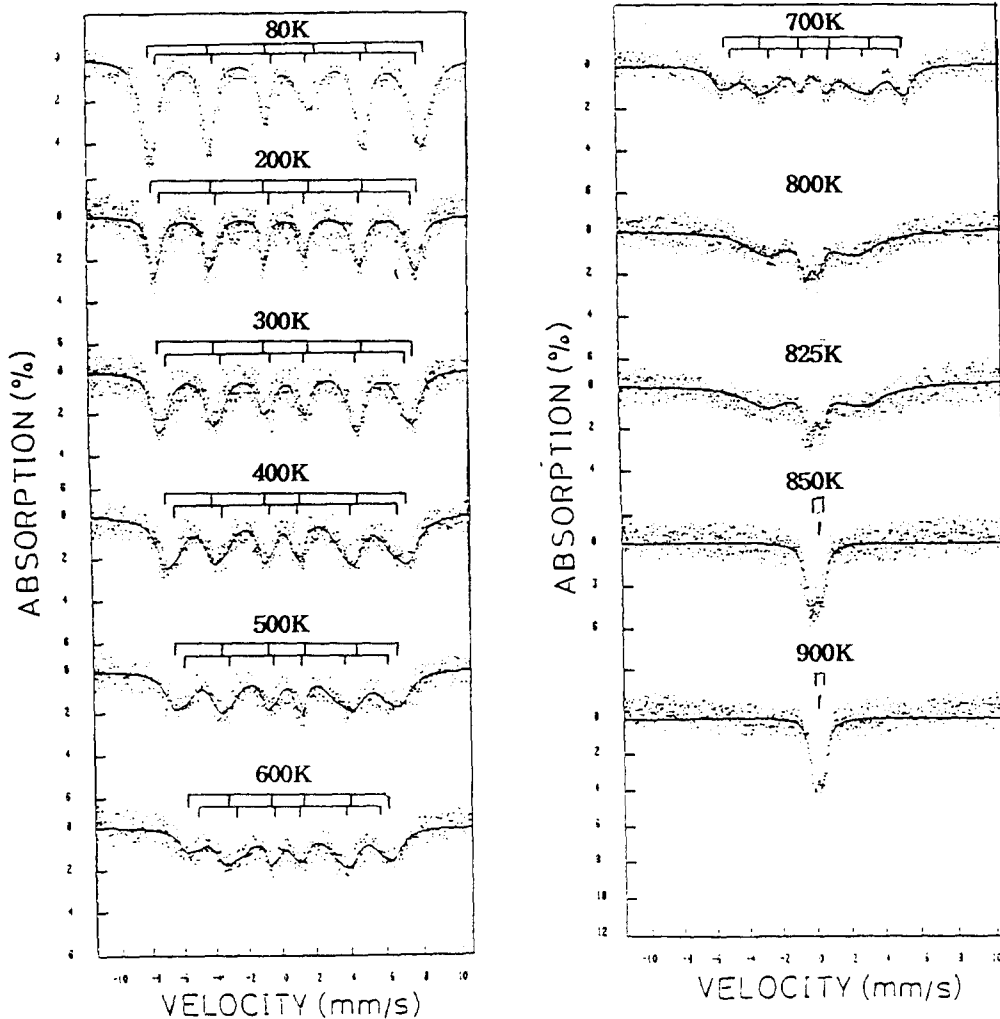


Fig. 2. Temperature dependence of the Mössbauer spectra for the $\text{Ni}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

존재하는 B-site의 Fe이온에 의한 한 쌍의 2중선과 cubic symmetry인 A-site의 Fe이온에 의한 단일선이 중첩된 결과이다. Mössbauer 공명 흡수선의 이완 현상은 시료의 자기 전이에 의한 시료내의 자기 질서의 변화에 따른 현상으로서 J.K. Srivastava 등에 의해 초상자성 완화 현상¹²⁾이나 전자 스핀 완화 현상¹³⁾으로 설명할 수 있다고 보고되어 있다¹⁴⁾. 본 실험의 결과에서는 Fig.2에서 볼 수 있듯이 자기 전이 이후 초상자성 완화 현상에 의한 단일 흡수선이 아닌 2중선으로 나타난다는 점을 고려하면, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 자성 이온들의 자연 공명 진동수가 핵 Zeeman 진동수보다 클때 나타나는 전자 스핀 완화 현상의 영향을

받는 것으로 해석되어야 한다¹⁵⁾. 특히 자성의 변화에 따라 공명 흡수선이 완전히 2중선으로 바뀌는 Curie 온도는 흡수선의 모양이 바뀌는 온도 영역에서 2K간격으로 시료의 온도를 변화시켜가며 감마선의 투과율을 측정하여 조사하였으며, 그 결과 836K의 Curie 온도를 알아낼 수 있었다. 이 온도는 NiFe_2O_4 의 Curie 온도(864K)에 비해 약간 낮은 것을 알 수 있으며¹¹⁾ 이는 일반적으로 알려진 비자성 이온 Zn, Cd의 첨가에 따라 페라이트의 자기 전이 온도가 낮아진다는 사실과 잘 일치하는 현상이다. 이와같은 Mössbauer 공명 흡수선의 이완 현상에 따르면 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 자기 전이는 특정온도에서 순간적으로 일어나는 것이

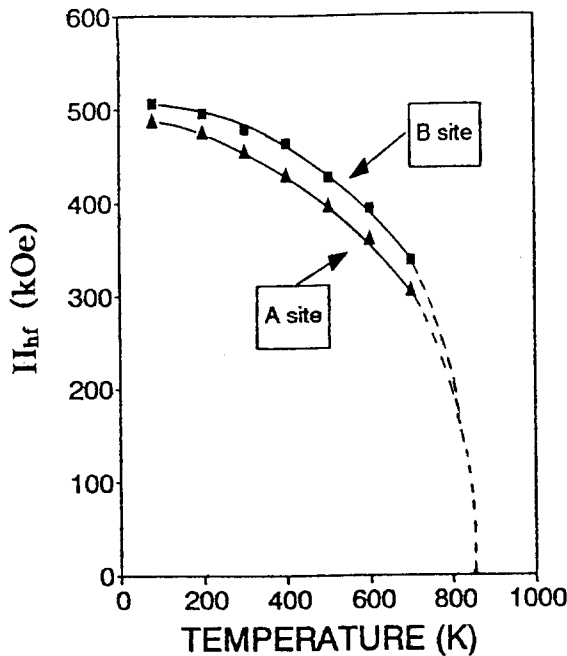


Fig. 3. Temperature dependence of the internal magnetic field (Hhf).

아니라, 일정 온도 범위에서 서서히 일어나는 것으로 보아야 할 것이다.

Fig. 3은 시료의 내부 자장을 온도의 변화에 따라 각 site 별로 나타낸 것으로서 B-site의 자장이 A-site 보다 크며, 온도의 증가에 따라 감소한다. 또한 상온에서의 내부자장 (B-site=478kOe, A-site=455.7kOe)은 NiFe_2O_4 (B-site=528kOe, A-site=493kOe)에 비해 작다는 것을 알 수 있는데¹¹⁾ 이것은 자성 이온인 Ni 대신 비자성 이온인 Cd가 대치됨에 따라 B-site의 자기 spin 배열에 나타나는 Yafet-Kittel 각이 A-B, B-B STHIS (supertransferred hyperfine interactions)¹⁵⁾을 일으키는 것으로 설명할 수 있으며, 이러한 현상은 자성 이온을 비자성 이온으로 대치시켰을 때 자주 나타난다.

Fig. 4는 이성질체 이동치를 온도에 따라 표시한 것으로서 온도 증가에 따라 감소하는 것으로 나타난다. 이성질체 이동치는 $\delta = (2\pi/5)Z_e^2(R_{ex}^2 - R_{gr}^2)(\psi_A(0)^2 - \psi_B(0)^2)$ 의 식으로 표현되며, 여기서 R_{ex} 와 R_{gr} 는 각각 여기 상태와 기저 상태에서의 Fe^{57} 의 핵 반경이고, $\psi_A(0)$ 와 $\psi_B(0)$ 는 흡수체와 γ 선원의 s전자 확률 밀도가

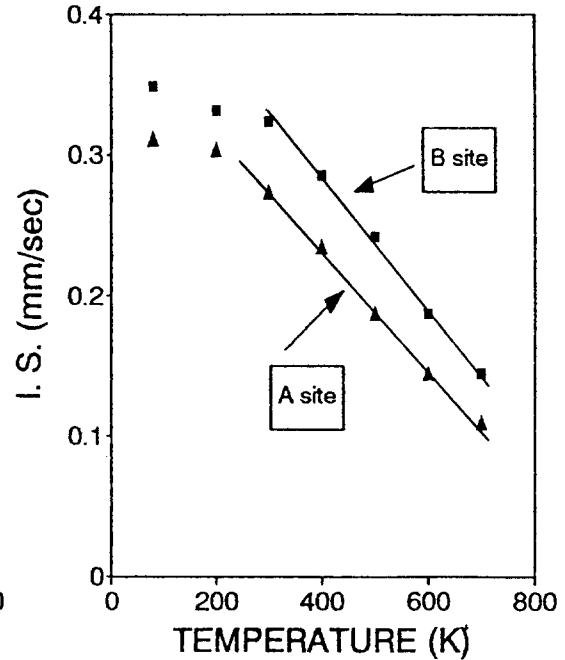


Fig. 4. Temperature dependence of the isomer shift (I.S.).

다. 이 식에 따르면 이성질체 이동치는 시료 내 Fe^{57} 의 s전자 밀도에 의해 결정된다¹⁶⁾. 상온에서의 이성질체 이동치(B-site:0.31mm/sec, A-site:0.27mm/sec)로 부터 시료내의 Fe 이온이 +3가 상태로 존재함을 알 수 있고¹⁷⁾, NiFe_2O_4 (B-site=0.538mm/sec, A-site=0.425 mm/sec)¹¹⁾에 비해 약간 작은 점을 미루어 대치된 Cd이온이 Fe이온의 s전자밀도에 영향을 끼치는 것으로 볼 수 있다. 이성질체 이동치의 온도 의존성은 $\delta_{s.o.v} = -\langle v^2 \rangle h\nu / 2c^2$ 의 식으로 표현되는 2차 도플러 현상에 따른 결과로 해석할 수 있다¹⁷⁾. 여기서 $\langle v^2 \rangle$ 은 Fe^{57} 의 평균자속속도, h는 Plank상수, ν 는 γ 선의 진동수, c는 광속도이다. 따라서 300K 이상의 온도에서 B-site의 온도변화율(-4.87×10^{-4} mm/sec K)이 A-site(-4.18×10^{-4} mm/sec K)보다 크게 나타나는 것은 B-site의 Fe-O의 결합거리가 A-site보다 크기때문에 B-site의 Fe이온이 A-site보다 넓은 자유 공간이 확보되어 B-site의 $\langle v^2 \rangle$ 이 A-site보다 큰 값을 갖기 때문이다. 또한 온도에 따른 이성질체의 변화율은 $d\delta/dT = -CL/2Mc$ (여기서 C_L 은 격자의 몰비열, M은 물질의 분자량, c는 광속도)의 식

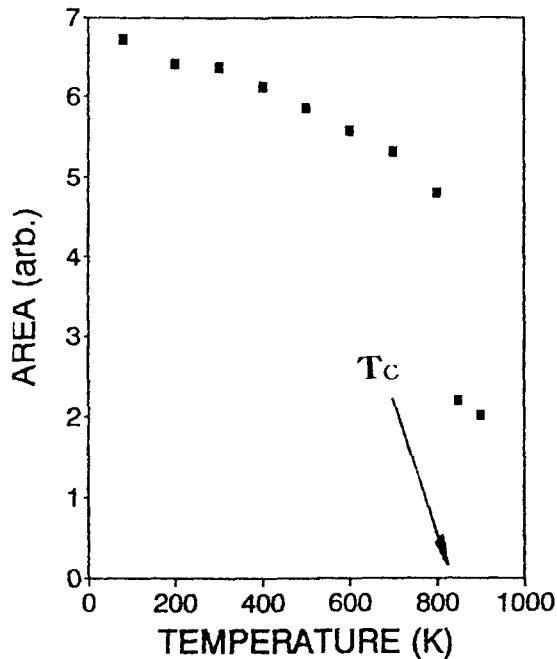


Fig. 5. Temperature dependence of the resonant absorption area.

으로 표현할 수 있다¹⁷⁾. 이 식에 따라 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 비열을 계산하면 B site의 경우 15.08cal/Mole K이고, A site의 경우는 14.01cal/mole K이다. 이 값은 이미 알려진 $NiFe_2O_4$ 의 34.81cal/mole K에 비해 매우 작은 값을 알 수 있다.

Fig. 5는 공명 흡수면적의 온도에 따른 변화를 나타낸 것으로서 자기 전이에 의한 흡수선의 이완 현상이 나타나기 전까지는 흡수면적은 완만히 감소하여 상자성으로 전환되는 순간 급격히 감소하는 현상을 보인다. 자기 전이에 따른 흡수면적의 감소는 자기 전이 과정에서 원자핵의 진동 진폭이 급격히 증가하여 이에 따라 recoil-free fraction f 값이 급속히 감소하는 현상에 따른 결과로 볼 수 있다. 이러한 공명 흡수면적은 f 값에 비례하며, f 값은 $f = \exp(-6E_R T / K_B \theta_D)$ 의 식에 따른 온도 의존성을 갖는다. 여기서 E_R 은 Fe^{57} 의 되튐 에너지, T 는 절대 온도, K_B 는 Boltzmann 상수, θ_D 는 Debye 온도이다. 따라서 공명 흡수면적의 온도 의존성을 이용하면 시료의 Debye 온도를 결정할 수 있으며, Fig. 6은 Debye 온도를

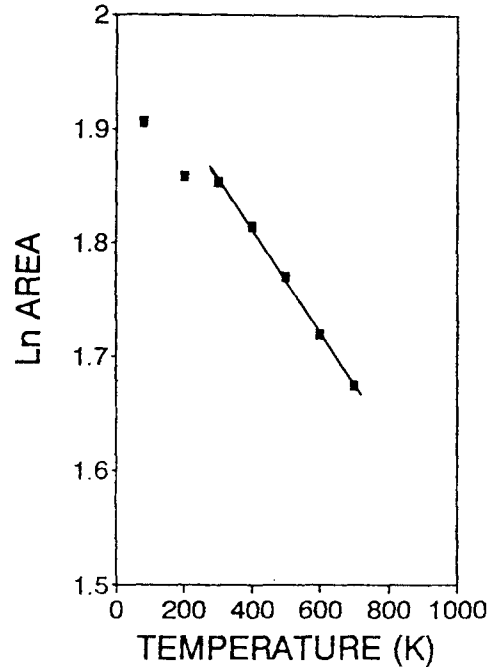


Fig. 6. Temperature dependence of the $\ln(\text{AREA})$.

구하기 위해 흡수면적의 자연대수값을 온도에 따라 도식한 것으로서 300K-700K의 온도 영역에서 좋은 선형성이 나타난다. 이 그래프의 기울기를 구하여 윗식에 따라 계산한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 Debye 온도는 530K로서 $NiFe_2O_4$ 의 625K보다 작은 값으로 나타났다.

4. 결 론

본 실험에서 세라믹 소결법으로 합성한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 X-ray 회절선을 측정, 분석한 결과 fcc구조에 격자 상수는 8.41 Å인 결정체로 형성되었음을 알 수 있었다. 온도 변화에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과 시료내의 Fe이온은 +3가 상태로 존재하고, Cd이온이 Fe이온의 s전자 밀도에 영향을 끼치는 것으로 나타났으며, 온도에 따른 공명 흡수선의 이완 현상은 전자 스핀 완화 현상에 따른 결과로 볼 수 있다. 또한 Fe이온에 대한 Mössbauer parameter의 온도 의존성을 토대로 결정한 $Ni_{0.8}Cd_{0.2}Fe_2O_4$ 의 Curie 온도는 836K이고, 격자 비열은 B-site가 15.08cal/mole K, A-site는 14.01cal/mole K이고, Debye 온도는 약 530K이었다.

참 고 문 헌

1. A.R. West, *Solid State Chemistry and its Application* (John Wiley & Sons, New York, (1984)
2. J. Janicki et al, Phys. Stat. Sol., (a)**72**, 95 (1982)
3. S. Ligenza, Z. Kucharski and J. Suwalski, Phys. Stat. Sol., (b)**105**, 353 (1981)
4. N.L. Pakhomora et al, Sov. Phys. Solid State, **19**, 1060 (1973)
5. S.C. Bhargava and N. Zeman, Phys. Rev., **B21**, 1717 (1980)
6. K.G. Efthimiadis, K.G. Melidis and I.A. Tsoukalas, J. Mag. Mater., **103**, 30 (1992)
7. Sk. Mohammad Yusuf, V.C. Sahni and L. Madhav Rao, J. Phys.:Condens. Matter, **7**, 873 (1995)
8. W. Karner, R. Wappling and T. Nagarajan, Phys. Scr.(Sweden), **36**, 544 (1987)
9. P. Muthukumarasamy, T. Nagarajan and A. Narayanasamy, Phys. Stat. Sol., **64**, 747 (1981)
10. N.A. Eissa, A.A. Bahgat and M.K. Fayek, J. Phys. F: Metal Phys., **7**, 2209 (1977)
11. N.L. Pakhomova et al, Sov. Phys. Solid State, **19**, 1060 (1977)
12. J.M.D. Coey, Phys. Rev. **B6**, 3240 (1972)
13. S.C. Bhargava and P.K. Iyengar, Phys. Stat. Sol., (b)**53**, 359 (1972)
14. J.K. Srivastava, K. Muraleedharan and R. Vijayaraghavan, Phys. Lett., **104A**, 482 (1984)
15. C.M. Srivastava, S.N. Shringi and R.G. Srivastava, Phys. Rev. **B14**, 2041 (1976)
16. L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1971)
17. G.K. Shenoy and F.E. Wagner, *Mössbauer Isomer Shifts* (North-Holland Publishing company, 1978)