Cu-Ni Ferrite의 결정학적 및 Mössbauer 연구

김우철 · 홍성렬
충북대학교 자연과학대학 물리학과, 청주 360-763

지상희
군사과학대학원, 서울 139-799

이승화 · 엄영랑 · 김철성
국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

(1997년 4월 5일 받음, 1997년 4월 20일 최종수정본 받음)

$Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 결정학적 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법과 X-선 회절법으로 연구하였다. 결정구조는 입방 spinel 구조를 갖으며, 격자상수 $a_0=8.386$ Å 임을 알았다. 또한 thermal scan 방법에 의해 Curie 온도 $T_c=755$ K로 결정하였다. 이성질체 이동결과 사면체(A) 자리와, 팔면체(B) 자리 모두 철이온의 전하상태가 +3가 임을 알았다. A, B 자리의 Debye 온도는 각각 568 K 와 194 K 임을 알았다. 또한 Fe^{+3} 이온이 A 자리에서 B 자리로의 원자이동은 350 K 근처에서 시작되었으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여 550 K에서 Fe 이온의 이동률은 71 % 이었다.

Ⅰ. 서 론

$CuFe_2O_4$는 열처리 과정에 따라 tetragonal과 입방 spinel 형태로 존재한다. 입방 spinel 구조는 상온에서 900 ℃로 열처리 하여 공기중에서 quenching 하여 얻을 수 있으며, 격자상수 $a_0=8.389$ Å이고 Curie 온도 $T_c=720$ K 이다. 한편 tetragonal 형태는 760 ℃에서 실온까지 천천히 냉각하여 얻으며, 격자상수 $a_0=8.70$ Å, $c_0=8.22$ Å으로 알려져 있다.[1-4] 이 물질에 대한 Mössbauer 연구는 tetragonal과 입방 spinel 모두 상세히 수행된 바 있으며, Mössbauer 실험 결과 스펙트럼은 A, B 자리의 Fe^{3+}으로 부터 나오는 두 개의 중첩된 6-선으로 구성되어 있다고 밝히고 있다.[5-7] 또한 준강자성을 나타내는 $NiFe_2O_4$는 Fe^{3+}이 A, B 자리에 같은 수가 점유하는 완전한 inverse spinel 구조를 가지며, 격자상수 $a_0=8.350$ Å이고 Curie 온도 $T_c=860$ K로 알려져 있다.[8] Mössbauer 실험결과 원자배열의 온도의존성이 거의 나타나지 않으며, A, B 자리의 면적비는 1.02 ± 0.06로 발표된 바 있다.[9, 10] 최근에 $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$를 Mössbauer 분광법으로 연구해 본 결과[11], A 및 B 자리의 Debye 온도가 큰 차이를 보였고, 온도 상승에 따라 원자의 이동이 A 자리와 B 자리 사이에서 일어남을 발견하였다. 따라서 본 연구에서는 $CuFe_2O_4$의 Cu^{2+} 이온을 10 %의 Ni^{2+} 이온으로 치환한 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 시료를 합성한 후 X-선 회절법으로 결정구조를 확인하고 Mössbauer 분광법으로 Debye 온도와 Ni^{2+} 이온으로 치환됨에 따라 원자의 이동에 미치는 효과를 연구하고자 한다.

Ⅱ. 실 험 사 항

$Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ 시료제조는 산화물의 고온 합성법을 사용하였다[12]. 순도가 각각 99.99 %, 99.99 %, 그리고 99.999 %인 NiO, CuO 및 Fe_2O_3 분말을 적정 당량비로 잘 혼합하여 마노(agate)로 충분히 곱게 간 후 수압기를 이용하여 압력을 가해서 pellet으로 만들고 석영관내에 넣어 900 ℃에서 1시간 1차 열처리 한 후 시료의 균질성을 위하여 같은 방법으로 pellet을 만들어 다시 1,150 ℃에서 7시간 동안 2차 열처리하여 자연냉각 시켰다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 Cu Kα 선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert(PW 1827) Model을 사용하여 X-선 회절도를 취하였다. Mössbauer spectrum은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였다.[13] 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 40 mg 으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005 인치 직경 1 인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD

CS-202 displex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(LakeShore사 DRC-91C형)를 이용하여 ±0.05 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온실험은 고온 dewar(Austin Science Associate 사 VF-1000) furnace를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 ±0.1 K 온도 오차내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 10^{-6} torr 이상을 유지하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

Fig. 1은 실내 온도에서 취한 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 X-선 회절도를 나타낸다.

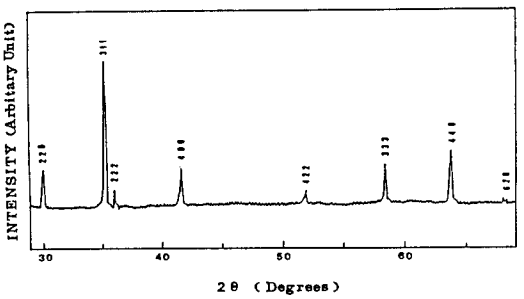

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ at room temperature.

이 X-선 회절도를 분석해 본 결과 결정구조는 입방 spinel 구조를 갖고 있음을 알았으며, 각 회절선으로부터 얻은 결정상수 $a_0(\theta)$를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그릴 때 나타나는 직선의 절편값인 즉 Nelson-Riley 함수값이 0이 되는 a_0 값을 computer에 의해 최소자승법으로 맞추어 격자상수 $a_0 = 8.386$ Å을 얻었다. [14]

이 값은 $CuFe_2O_4$의 격자상수 $a_0 = 8.389$ Å 보다 작은 값으로 나타났으며 이는 B 자리의 Cu^{2+} 이온이 Ni^{2+} 이온으로 치환됨으로 Pauling의 이온반경 Cu^{2+} (0.72 Å)에 비해서 Ni^{2+} (0.69 Å)의 이온반경이 더 작기 때문으로 설명 할 수 있다.

$Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 Mössbauer spectrum은 12 K로부터 770 K 까지 여러 온도에서 취하였으며, 그중 대표적인 것들이 Fig. 2에 보여주고 있다.

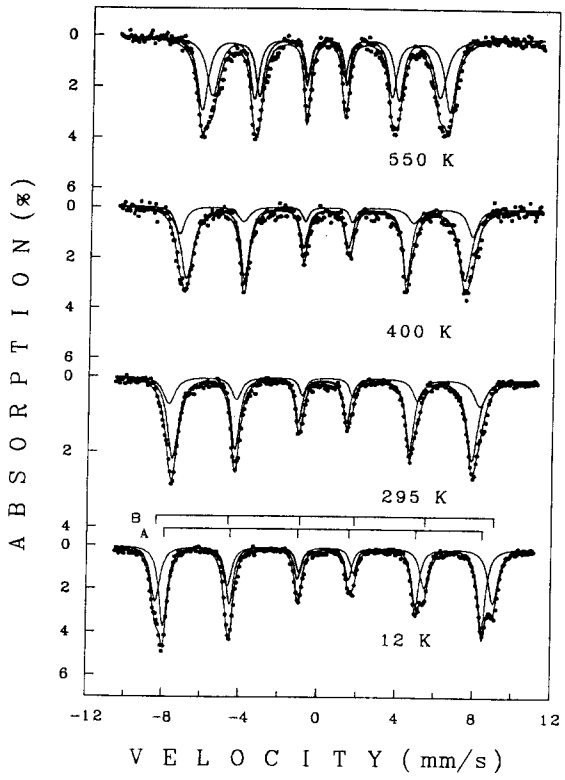

Fig. 2. Mössbauer spectra of $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ at various temperature.

A, B 자리 두 set의 공명흡수선으로 구성되어 있는 Mössbauer 스펙트럼을 분석하기 위해 두 set의 6-선을 Lorenzian 선형

$$y = \frac{1}{2\pi}\sum_{i=1}^{N}\frac{A_i\Gamma_i}{(x-V_i)^2+(\Gamma_i/2)^2} \qquad (1)$$

을 사용하였고, 최소자승법을 이용하여 computer로 각 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 V_i, Γ_i, A_i는 i번째 공명흡수선의 속도, 선폭 및 면적이 되고 N은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이와 같은 분석 결과 얻은 공명흡수선의 위치 V_i로 부터 초미세 자기장, 전기 사중극자 이동치 및 이성질체 이동을 계산하였다. 이들의 결과를 Table I에 보여 주고 있다.

실내 온도에서 이성질체 이동치는 금속철에 대한 상대값으로 $\delta(A) = 0.15$ mm/s, $\delta(B) = 0.26$ mm/s로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe^{3+}에 해당된다. 이성질체 이동값의 A 자리값이 B 자리보다 0.11 mm/s 작은 것은

Table Ⅰ. Magnetic hyperfine field H_{hf}, quadrupole shift ΔE_Q, and isomer shift at various temperature T for $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$. δ is relative to the iron metal.

$T(K)$	H_{hf} (kOe)		ΔE_Q (mm/s)		δ (mm/s)	
	B	A	B	A	B	A
12	540	510	−0.04	−0.01	0.38	0.26
77	537	507	−0.04	−0.01	0.38	0.26
120	535	501	−0.03	−0.01	0.37	0.25
180	531	499	−0.04	−0.01	0.35	0.23
240	522	491	−0.03	−0.01	0.32	0.21
295	502	478	−0.06	−0.01	0.27	0.15
350	482	461	−0.07	−0.00	0.21	0.12
450	450	423	−0.04	−0.00	0.12	0.07
	(±1)	(±1)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)	(±0.01)

A 자리의 $Fe_A^{3+}-O^{2-}$ 결합이 B 자리의 $Fe_B^{3+}-O^{2-}$ 결합보다 Fe 이온들이 더 강한 공유결합에 참여함으로 설명할 수 있다. Fe^{3+} 이온상태는 Table Ⅰ에서 처럼 12 K 에서 초미세 자기장이 $H_{hf}(A)=510$ kOe, $H_{hf}(B)=540$ kOe으로 저온에서 500 kOe 이상은 전형적인 Fe^{3+} 이온 값을 갖음과 잘 일치하고 있다. Fig. 3은 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 Curie 온도를 thermal scan 방법에 의해 zero velocity에서 상대적 γ선 counts를 매 10 초당 온도의 함수로 측정하여 755 K로 결정하였다.

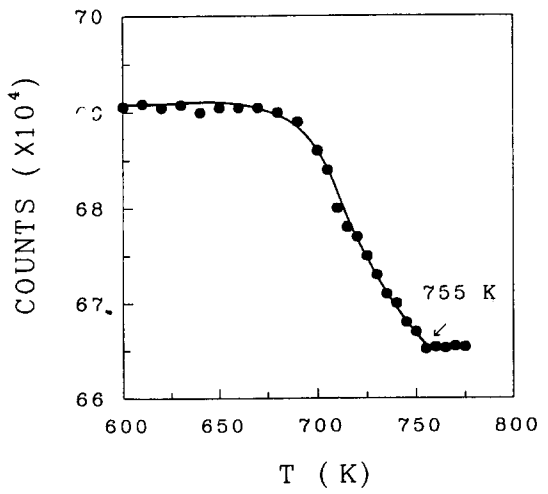

Fig. 3. Counts measured for 10 s at zero Doppler velocity as a function of temperature for $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$.

이는 $CuFe_2O_4$와 비교하여 Ni 이온이 첨가됨에 따라 Curie 온도의 상승은 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$에서 $Ni^{2+}-O-Fe^{3+}$ 초교환 상호작용이 $Cu^{2+}-O-Fe^{3+}$ 초교환 상호 작용보다 더 강하기 때문이며 Table Ⅱ에서 처럼 $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 Curie 온도보다 낮음을 알 수 있었다.

Table Ⅱ. Lattice parameter, a_0, Curie temperature, T_c, Debye temperature, Θ, atomic migration temperature, T_m for $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ and $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$. [10]

Sample	a_0 (Å)	T_c (K)	Θ (K)		T_m (K)
			A	B	
$Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$	8.386	755	568	194	350
$Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$	8.370	880	696	278	420

Fig. 4는 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$에서 A, B 자리 각각의 환산온도에 대한 환산 초미세 자기장을 보여주고 있다. 원으로 표시된 점이 A, B 자리에 대한 초미세 자기장의 평균값이며 실선은 spin 값이 $S=5/2$ 인 Brillouin 이론값인데 오차 범위내에서 명확하게 잘 일치하고 있다. 이것으로 보아 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ 내의 Fe^{3+} 이온들은 $S=5/2$로 high spin 상태임을 알 수 있다.

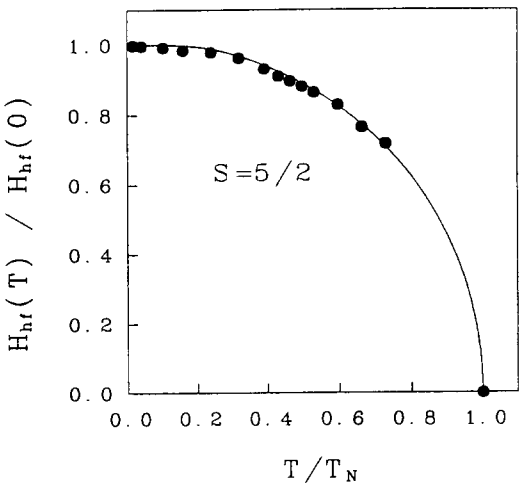

Fig. 4. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_N for the A and B sites of $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$. Points are the experimental values. The full curve is the Brillouin curve for $S=5/2$.

Fig. 5은 A, B 자리의 공명흡수면적의 비가 온도에

따라서 변하는 모양을 나타나는데 특기할 점은 면적비가 저온에서는 온도상승과 더불어 증가하다가 고온에서는 감소한다는 것이다.

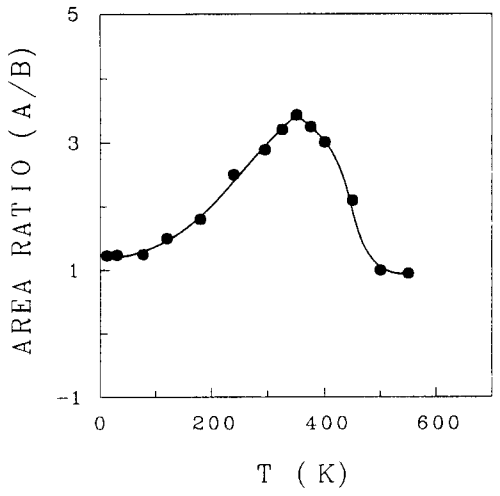

Fig. 5. Temperature dependence of the area ratio of A to B sites for $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$.

이에 대한 적절한 설명은 원자의 이동에서 찾아 볼 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 Ni^{+2} 이온은 팔면체 자리, 즉 B 자리를 강하게 선호하기 때문에[15] $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 원자배치를 다음과 같이 가정할 수 있을 것이다.

$$(Cu_xFe_{1-x})^A\,(Ni_{0.1}Cu_{0.9-x}Fe_{1+x})^B\,O_4 \qquad (2)$$

여기서는 B 자리에 있던 Cu 이온중 x 개가 A 자리로 이동하고 A 자리에 있던 Fe 이온중 x 개가 B 자리로 옮겨 왔다고 보았다. 이렇게 가정하면 A, B 자리의 면적비는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{I_A}{I_B}=\frac{(1-x)f_A}{(1+x)f_B} \qquad (3)$$

여기서 f_A와 f_B는 각각 A 자리 및 B 자리에 있는 Fe 이온의 되튐없는 확률 (recoil free fraction)을 나타낸다. 그런데 Debye 모형에 의하면 되튐없는 확률은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f=\exp\left[-\frac{3E_R}{2k_B\Theta}\left(1+\frac{4T^2}{\Theta^2}\int_0^{\Theta/T}\frac{x\,dx}{e^x-1}\right)\right] \qquad (4)$$

여기서 E_R 은 14.4 keV에 대한 Fe^{57}의 되튐에너지이고 Θ 는 Debye 온도이며, k_B는 Boltzmann 상수를 나타낸다. A, B 자리에 대한 Debye 온도는 스펙트럼 공명흡수면적의 $ln\,F$와 온도 T^2과의 함수로 계산하여 선형관계를 Fig. 6에 나타냈으며, 이로 부터 얻은 A 자리의 Debye 온도는 $\Theta_A=568$ K 이고, B 자리의 경우는 $\Theta_B=194$ K 값을 얻었다.

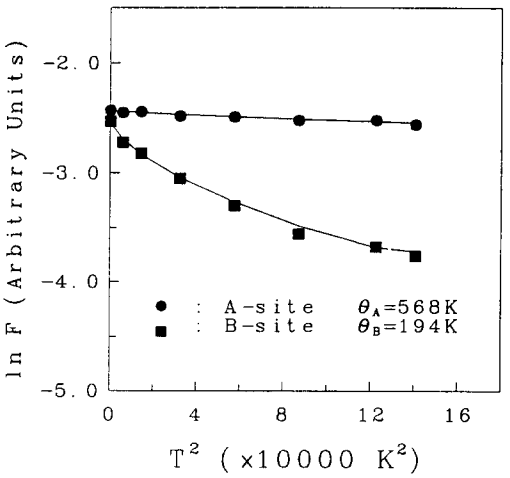

Fig. 6. Natural logarithm of the absorption area, f, vs T^2 for the A and B subspectra of $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$.

Table Ⅱ에서 처럼 최근에 발표된 $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 Debye 온도와 비교할 경우 A, B 자리 모두 Debye 온도가 작음을 알 수 있다. 원자의 질량 m, 원자간 거리를 R_0라고 할 때 고체의 녹는 온도 T_s는 $m\cdot\Theta^2\cdot R_0^2$에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 굳기를 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ 보다 A, B 자리의 결합에너지가 감소하고 있음을 알 수 있으며 이는 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 Curie 온도가 $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ 보다 낮은 결과와 잘 일치하고 있다. 그리고 A 자리와 B 자리의 Debye 온도의 큰 차이는 A 자리의 금속원자가 B 자리의 금속 원자보다 큰 결합에너지로 묶여 있음을 말해준다. 또한 Θ_B는 Θ_A에 비하여 상당히 작기 때문에 (4)식에 의하여 f_B는 f_A 보다 온도증가에 대하여 급속히 감소할 것이다. 바꾸어 말하면 f_A/f_B는 온도증가와 더불어 증가할 것이다. 이와 같은 현상은 Fig. 7에서 저온에서 면적비의 증가로 나타났다.

한편 A, B 자리의 Debye 온도 Θ_A와 Θ_B의 현격한 차이가 있으나, 고온에서의 면적비 감소 현상을 설명하

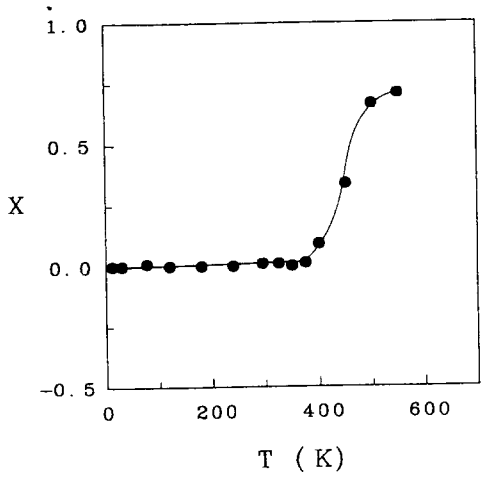

Fig. 7. Temperature dependence of the fraction x of the tetrahedral site Fe^{3+} ions that migrate to B sites.

기 위해 Fig. 5의 A, B 자리 면적비의 실험값과 (4)식의 f 값을 (3)식에 대입하여 구한 x 값과 온도와의 관계를 Fig. 7에 보여주고 있다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 Fe^{3+} 이온의 A 자리에서 B 자리로의 원자이동은 350 K 부근에서 시작되었으며 온도상승에 따라 급격히 증가하여 550 K 에서 Fe 이온의 이동률은 71 % 이었다. $Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$의 경우의 원자이동 T_m= 420 K와 비교할 때 $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$가 70 K로 먼저 원자이동이 일어남을 알 수 있었다. 이는 Cu 이온이 Co 이온보다 원자이동에 보다 적극적임으로 설명 할 수 있겠다.

감사의 글

이 연구는 1996년 교육부 기초과학 육성연구비(과제번호 : BSRI-96-2424)의 지원에 의한 것이며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] H. Ohnishi and T. Ternishi, J. Phys. Soc. Japan **16**, 35(1961).

[2] T. Yamadaya, T. Mitui, T. Okada, N. Shikazono and Y. Hamaguch, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1897 (1962).

[3] H. M. Obryan, H. J. Levinstein and R. C. Sherwood, J. Appl. Phys., **37**, 1438(1966).

[4] Prince, E. & Treuting, R. G. Acta Crystallographica **9**, 1025-8(1956).

[5] B. J. Evans and S. S. Hafner, J. Appl. Phys., **39**, 694(1968).

[6] B. J. Evans and S. S. Hafner, and G. M. Kalvius, Phys. Lett., **23**, 24(1966).

[7] A. Nagarajan and N. Agajanian, J. Appl. Phys., **41**, 1642(1970).

[8] T. M. Uen and F. H. Yang, Japanese J. Appl. Phys., **27**, No. 6, 955(1988).

[9] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, J. Appl. Phys., **39**, 1204(1968) ; Phys. Rev. **187** ; 747(1969).

[10] D. Kedem and T. Rothem, Phys. Rev. Lett., **18**, 165(1967).

[11] 이승화, 김철성, 홍성렬, 새물리 **36**, No. 2, 170 (1996).

[12] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee, and C. S. Lee, J. Appl. Phys., **73**, 6298(1993).

[13] H. N. Ok, K. S. Baek, H. S. Lee, and C. S. Kim, Phys. Rev., **B41**, 62(1990).

[14] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc., **57**, 160(1945).

[15] C. M Srivastava, G. Srinivasan and N. G. Nanadikar, Phys. Rev., **B19**, 499(1979)

Crystallographic and Mössbauer Studies of Cu-Ni Ferrite

Woo Chul Kim and Sung Real Hong
Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 360-763

Sang Hee Ji
Advanced Institute of Military Science and Technollogy, Seoul 139-799

Seung Wha Lee, Young Rang Uhm, and Chul Sung Kim
Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received 5 April 1997, in final form 20 April 1997)

$Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ has been studied with Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The crystal structure is found to be a cubic spinel with the lattice constant $a_0 = 8.386$ Å. The Curie temperture is determined to be $T_c = 755$ K for a heating rate of 5 K/min. The Mössbauer spectra consist of two six-line patterns corresponding to Fe^{3+} at the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites. Debye temperatures for A and B sites are found to be 568 K and 194 K, respectively. Atomic migration of $Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ begins near 350 K and increases rapidly with increasing temperature such a degree that 71 % of the ferric ions as A sites have moved over to the B sites at 550 K.