

Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 Mössbauer 스펙트럼

백 승 도

강남대학교 이공대학 물리학 실험실

Mössbauer Spectra of the Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄

S.D. Baek

Lab. of Phys., Kang Nam University, Yong In 449-702

(1997년 4월 8일 받음, 1997년 6월 4일 최종수정본 받음)

초 록 상온에서 측정된 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 Mössbauer 스펙트럼은 조성비에 따라 x값이 0.4이하인 시료에서는 준강자성에 의한 여섯개의 공명 흡수선, x값이 0.5인 시료에서는 이완된 형태의 공명흡수선, 그리고 x값이 0.6이상인 시료는 상자성에 의한 두개의 공명 흡수선이 나타났다. Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 x값이 0.4이하인 시료의 초미세 자기장(H_{hf})과 x값이 0.6이상인 시료의 사중극자 분열치(Q.S.)는 Cd농도가 증가함에 따라 감소한다. 시료의 자기적 성질에 따른 이성질체 이동치(I.S.)의 차이는 있으나, Ni와 Cd이온의 농도에 따른 뚜렷한 의존성은 나타나지 않았다.

Abstract The Mössbauer spectra of the Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄ show two magnetic hyperfine splittings for $x \leq 0.4$, one due to Fe³⁺ octahedral site ions and the other due to tetrahedral site ions, while for $x = 0.5$ the spectrum reveals relaxation effect and for $x \geq 0.6$ the spectra show the paramagnetic quadrupole splittings. The internal magnetic hyperfine field(H_{hf}) for $x \leq 0.4$ and quadrupole splitting(Q.S.) for $x \geq 0.6$ decrease as the Cd content x increase. The isomer shift(I.S.) of the ferrimagnetic samples($x \leq 0.4$) are distinguished from that of the paramagnetic samples($x \geq 0.6$).

1. 서 론

금속 산화물로 이루어진 스피넬 페라이트는 Fd3m(O_h⁷)의 공간군에 속하는 입방 구조로서 MFe₂O₄의 분자식으로 표현된다. 여기서 M은 2가 금속 양이온으로서 Ni, Fe, Co, Cu, Mn 등과 같은 자성 이온인 경우에는 inverse 스피넬 구조를, Zn과 Cd와 같은 비자성 이온인 경우에는 normal 스피넬 구조를 이루어 각각 준강자성과 상자성을 띠게 된다. 특히 M이 두종류 이상의 금속 이온으로 이루어진 경우에는 혼합형 페라이트라 불리며, 이때는 혼합된 금속 양이온의 비율에 따라 자기적 성질이 뚜렷하게 변한다^{1,2)}. 이러한 혼합형 페라이트는 자성 이온과 비자성 이온을 혼합한 시료에 대한 물성이 집중적으로 연구되었고, Mössbauer 분광법을 이용한 혼합형 페라이트 연구는 비자성 이온으로서 주로 Zn을 사용한 시료를 많이 사용하였으며, 특히 Ni-Zn페라이트에 관한 연구가 많이 이루어져 혼합형 페라이트에 관한 자료를 제공하고 있다^{3~6)}.

Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 x가 0인 경우의 NiFe₂O₄는 전형적인 inverse spinel 구조를 갖는 물질로서 tetrahedral site(A site)에는 8개의 Fe이온이, octahedral site(B site)에는 8개의 Fe이온과 8개의 Ni이온이 자리잡아 준강자성 특성을 갖고, x가 1인 경우의 CdFe₂O₄는 normal spinel구조로서 16개의 Fe이온은 모두 octahedral site(B site)를 차지하고 8개의 Cd이온이 tetrahedral site(A site)를 차지하

여 상자성 특성을 갖는다. 또한 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄는 2가 금속 양이온으로써 자성 이온인 Ni를 비자성 이온인 Cd로 치환시킨 혼합형 페라이트로, Ni는 octahedral site(B site)를 Cd는 tetrahedral site(A site)를 선호한다. 따라서 Ni가 Cd로 치환되면 Cd이온은 tetrahedral site(A site)를 차지하고 이에따라 Fe이온은 점차적으로 octahedral site(B site)로 이동하게 된다. 이러한 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄에 대한 Mössbauer 스펙트럼 연구는 O.A. Bayukov등⁷⁾, N.A. Eissa 등⁸⁾, P. Muthukumarasamy등⁹⁾과 같은 몇 명의 연구자들에 의해 부분적으로 연구되어 왔으나 아직 Ni-Zn페라이트에 비해 연구 자료가 미흡한 편이다.

본 논문에서는 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 Ni 이온을 Cd이온으로 일정한 비율로 치환시켜 가며 Cd이온의 농도에 따른 Mössbauer 스펙트럼과 초미세 자기장(H_{hf}), 사중극자 분열치(Q.S.) 및 이성질체 이동치(I.S.)의 변화를 조사하였다.

2. 시료 및 실험

본 실험에서 사용한 시약은 순도 99%의 Fe₂O₃, NiO, CdO이며, 시료는 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 x값을 0부터 1까지 0.1간격으로 준비하였다. 시료를 만들기 위해서 먼저 각 조성비에 맞게 평량된 시약을 ball mill을 사용하여 약 10시간 정도 혼합하였으며, 이때 에틸 알코올을 첨가하여 혼합이 잘 이루어지도록 하였다. 혼합이 끝난 시약은 전기 오븐으로 건조시켜 알코올을 제거하고, 유압기를 사용하여 원통형으

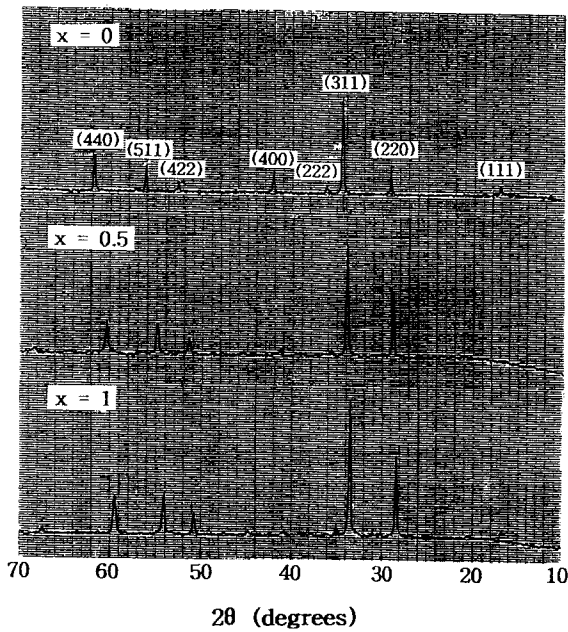


Fig. 1. Typical x-ray diffraction patterns of the Cd,Ni_{1-x}Fe₂O₄ at room temperature.

로 성형하여 세라믹 소결법으로 소결하였다. 소결시 CdO의 증발온도를 고려하여 600°C에서 먼저 1차 반응을 시킨 후 1000~1100°C의 온도로 약 10시간에 걸쳐 소결하였다. 소결이 끝난 시료의 반응상태는 Mössbauer 스펙트럼을 측정하여 Fe₂O₃에 의한 공명 흡수선의 존재를 조사하여 확인하였으며, 반응이 완전히 이루어지지 않은 시료는 다시 성형하여 소결을 반복하였다. 소결이 완료된 시료들을 분말 상태로 만들어 X-ray 회절선과 Mössbauer 스펙트럼을 상온에서 측정하였다.

측정에 사용한 X-ray 회절장치는 Phillips사 제품(PW-1729)으로 X-선원은 니켈 필터를 사용하여 얻은 파장 1.5418Å의 CuK α 선이었고, 측정범위는 회절각 2 θ 를 10°~80°로 하였다. 이렇게 측정한 Cd,Ni_{1-x}Fe₂O₄의 X-ray 회절선은 Fig. 1에 보인 바와 같이 spinel의 단일상만 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 x = 0인 시료의 경우 NiFe₂O₄의 회절선과 일치하고, x = 1인 시료는 CdFe₂O₄의 회절선과 잘 일치한다. 특히 (111)면과 (400)면에 의한 피크가 x값의 증가에 따라 사라지는 현상으로부터 시료의 구조가 x값의 증가에 따라 점진적으로 NiFe₂O₄의 inverse spinel구조에서 CdFe₂O₄의 normal spinel 구조로 변환되는 것으로 볼 수 있다. 또한 각 피크점들의 2 θ 값이 x값의 증가에 따라 감소하는 것은 Ni(0.69Å)보다 이온 반경이 더 큰 Cd(0.97Å)가 증가해감에 따라 결정 단위포의 체적이 증가하기 때문이며, 이것은 Cd의 증가에 따른 격자 상수의 증가현상으로 확인된다.

Fig. 2는 Nelson-Riley법을 이용하여 구한 각 시료의 격자상수(a)를 Cd농도 x값에 따라 표시한 것으로서 x = 0인 시료의 8.302Å에서 x = 1인 시료의 8.719Å까지 x값의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 X-ray 회절선 분석 결과로부터 Cd,Ni_{1-x}Fe₂O₄

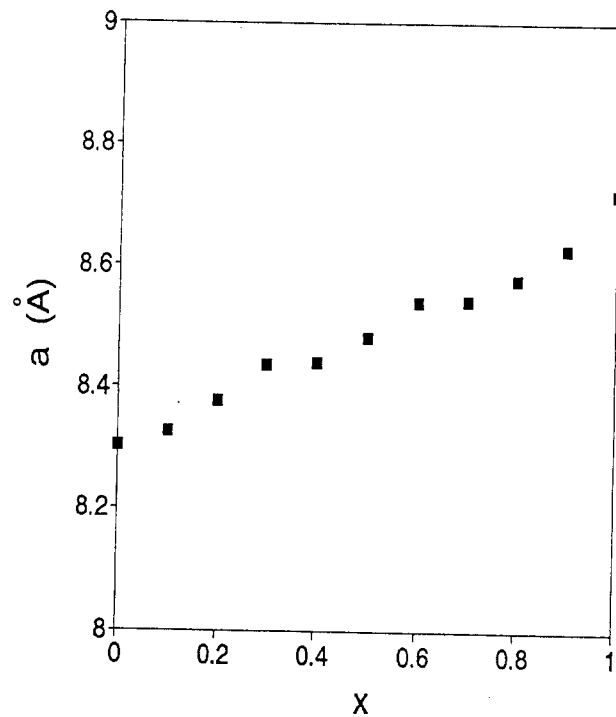


Fig. 2. Lattice constants(a) as a function of Cd content x.

O₄는 x값의 증가에 따라 점차적으로 NiFe₂O₄로부터 CdFe₂O₄로 변환되고 있다는 사실을 알 수 있으며, P. Muthukumarasamy등⁹⁾의 실험과 유사한 결과를 보이고 있다.

Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위해 사용한 Mössbauer 분광장치는 Austin사의 등가속도형으로서 감마선원은 로튬에 흡착시킨 5mCi의 Co⁵⁷이었다. 감마선의 도플러속도는 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 마이켈슨 간섭계를 이용한 속도 측정장치를 사용하여 측정하였으며, 스펙트럼 측정시 감마선원과 검출기 사이의 거리는 100mm의 거리를 유지하였고, 도플러 속도는 ± 10 mm/sec의 범위로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 상온에서 측정한 Cd,Ni_{1-x}Fe₂O₄의 Mössbauer 스펙트럼을 보인것으로서 표시된 점들은 측정값이고 실선은 fitting line을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 x = 0인 시료는 공명 흡수점이 뚜렷이 분리된 형태로 한쌍의 Zeeman분열을 나타내고 있으며, x값의 증가에 따라 두흡수선이 중첩되어 x값이 0.5인 시료는 매우 이완된 형태를 보이다가 x값이 0.6이상이면 뚜렷한 한쌍의 이중선을 나타내고 있다. 이러한 Mössbauer 스펙트럼의 변화는 비자성 이온 Zn을 사용한 혼합형 페라이트에서 많이 나타나는 현상으로서, x값이 0.4이하에서 나타나는 한쌍의 Zeeman분열은 격자내 octahedral site와 tetrahedral site에 자리잡은 Fe이온에 의한 것으로서 시료들의 준강자성에 따른 현상으로 해석할 수 있다. 특히 x가 0.5인 시료에서 나타나는 공명흡수선의 이완 현상은 자성 이온과 비자성 이온을 혼합한 페라이트에서 두 이온의 비율에 따라 나타나는

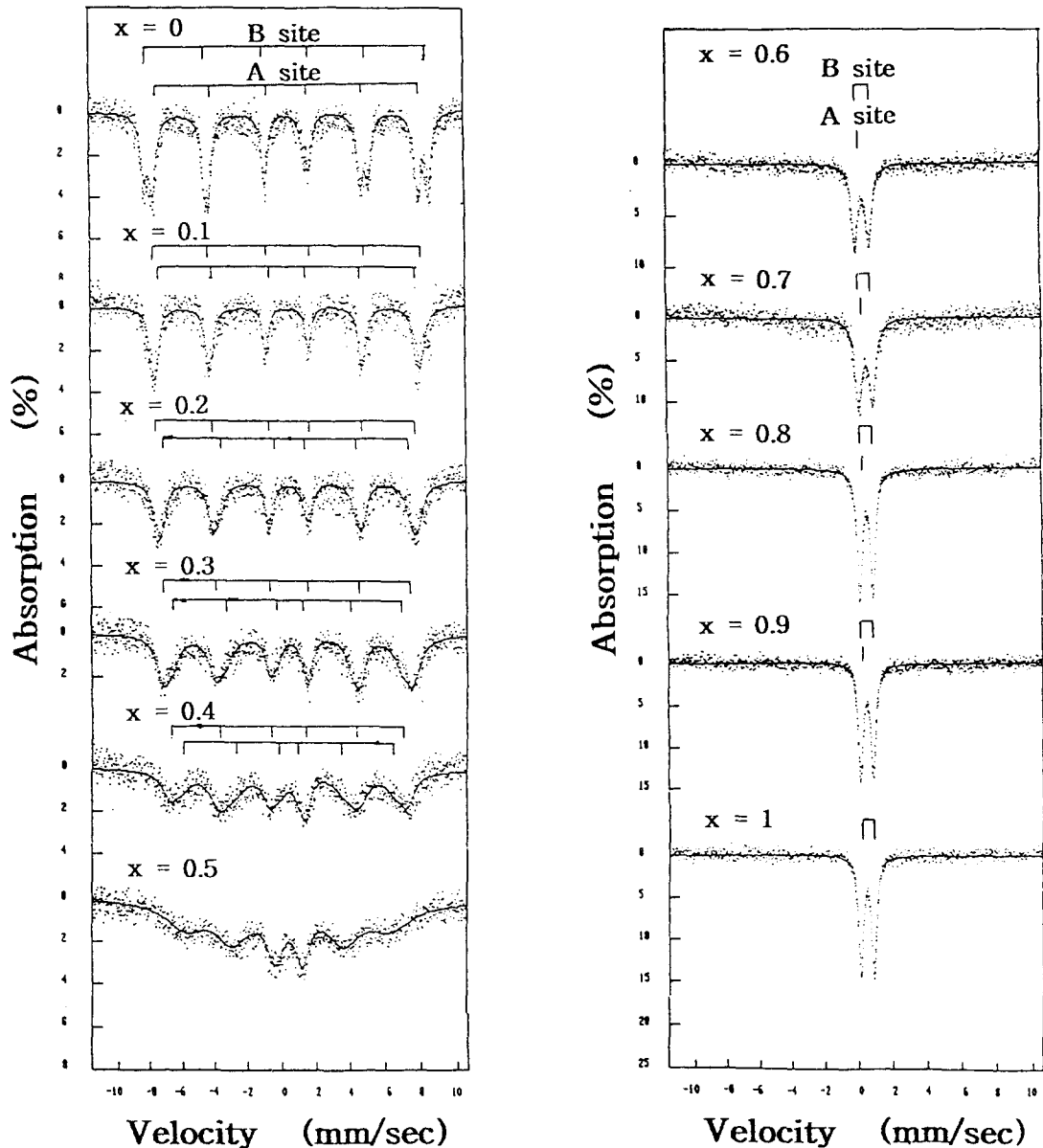


Fig. 3. Mössbauer spectra of the $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ at room temperature.

시료의 자기적 성질의 변화 과정에서 나타나는 일반적인 현상이다. 이 이완된 형태의 공명 흡수선은 Zeeman분열과 상자성에 따른 사중극자 분열에 의한 여러개의 공명 흡수선이 중첩된 것으로 고려되어 주로 초상자성 완화 현상으로 설명되고 있으나 아직 그 정확한 원인은 밝혀지지 않고 있다¹⁰⁾. 또한 x 가 0.6이상인 시료에서 나타나는 두개의 공명 흡수선은 시료의 상자성 특성에 따른 것으로서 두 공명 흡수선의 강도가 x 값이 증가함에 따라 비대칭에서 대칭적으로 변화되고 있음을 알 수 있다. 시료가 분말인 경우의 Mössbauer 공명 흡수선의 비대칭성은 Goldanskii-Karyagin 효과로 많이 알려져 있으나, 본 실험에서 사용한 시료의 경우에는 시료의 조성비에 따른 현상으로 이해하는 것이 보다 합리적일 것으로 보인다. 즉 $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 의 경우 Fe이온이 octahedral site와 tetrahedral site에 분포되어 두 site에 의한 공명 흡수선을 보이게 된다. 이때 octahedral site의 Fe이온은 trigonal symmetry를 형성하기 때문에 전기장 기울기가 존재하여 사중극자 분열에 의한 두개의 공명 흡수

선을 나타내게 되고 tetrahedral site의 Fe이온은 cubic symmetry를 형성하기 때문에 전기장 기울기가 존재하지 않아 한개의 흡수선을 나타내게 된다¹¹⁾. 따라서 본 실험의 x 가 0.6이상인 시료의 Mössbauer 스펙트럼은 이 두가지 공명 흡수선이 중첩되어 나타난 것으로서, Cd이온이 증가함에 따라 tetrahedral site에 자리잡고 있던 Fe이온이 octahedral site로 이동하게 되어 tetrahedral site에 의한 공명 흡수선의 강도가 점차 약화되어 대칭성을 띠는 것으로 설명할 수 있다.

상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 의 각 site의 양이온 분포식 $(Cd_xFe_{1-x})^{tetra}[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]^{octa}O_4$ 을 이용하여 구한 각 site의 Fe이온의 분포비 ($Fe_{octa}/Fe_{tetra} = (1+x)/(1-x)$)와 Mössbauer 공명 흡수선의 면적은 Fe이온의 양에 비례한다는 점을 고려하여 Lorentzian 함수에 따라 계산하였다.

이러한 계산 결과는 Fig. 3의 실선으로 나타내었으며, B site와 A site로 표시한 것은 각각 octahedral site와 tet-

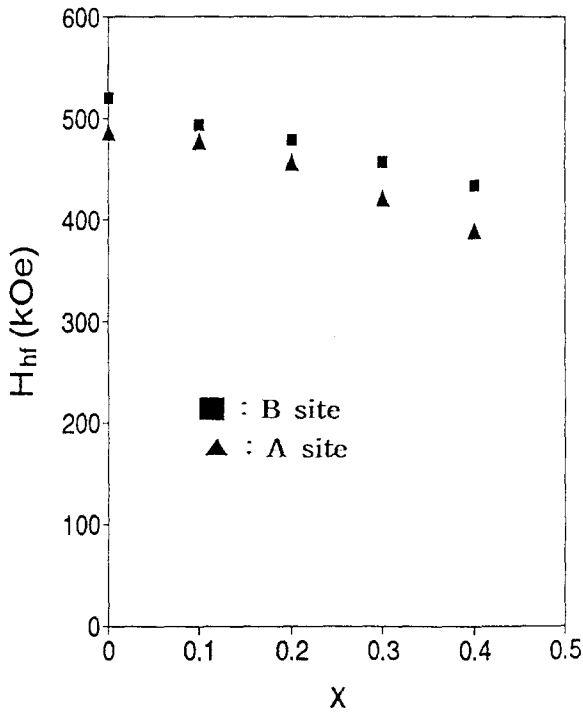


Fig. 4. Internal magnetic hyperfine field (H_{hf}) as a function of Cd content x ($x \leq 0.4$).

rahedral site에 의한 공명 흡수선을 표시한 것이다.

Fig. 4는 시료가 준강자성을 띠는 x 가 0.4이하인 시료 내부의 초미세 자기장(H_{hf})을 표시한 것으로서 octahedral site의 초미세 자기장이 tetrahedral site보다 크며, Cd이온의 증가에 따라 감소하는 현상을 보이고 있으며 x 값이 0인 시료(B site = 519.6kOe, A site = 487.2kOe)는 이미 알려진 NiFe₂O₄의 초미세 자기장과 거의 일치한다¹²⁾. 일반적으로 페라이트의 자기적 성질은 금속 양이온의 종류와 site분포도에 따라 민감하게 변화되며, Y. Yefet와 C. Kittel¹³⁾에 의하면 실제로 페라이트의 한쪽 site의 자성이온의 자기스핀에 canting이 발생하여 일반적인 A-A, B-B외의 A-B 초전달 미세 상호작용(Supertransferred Hyperfine Interaction)이 나타나서 자기적 성질을 변화게 한다. 특히 혼합형 페라이트에서 자기 스핀의 canting현상은 한쪽 site의 자성 이온이 비자성 이온으로 치환되는 과정에서 많이 발생하며, 주로 Ni-Zn페라이트에서 많이 연구되어 A-B 초전달 미세 상호작용이 주된 영향을 끼치는 것으로 설명되고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 경우 octahedral site의 초미세 자기장이 tetrahedral site보다 큰 것은 S. Geller등¹⁷⁾이 밝힌 바와 같이 Ni²⁺-O²⁻-Fe³⁺의 초교환 상호작용이 Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺보다 약하게 작용하기 때문이다. 또한 Cd이온의 증가에 따른 초미세 자기장의 감소현상은 자성 이온인 Ni대신 치환된 비자성 이온 Cd가 Ni²⁺-O²⁻-Fe³⁺ 자기결합의 수를 감소시켜 A-B 초전달 미세 상호작용을 약화시킨 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 5는 사중극자 분열치(Q.S.)의 Cd이온의 농도에 따른 변화를 보여 주는 것으로서 Zeeman분열을 나타내는 x 값이 0.4이하인 시료에서는 매우 작은 값으로서 Cd이온의 영향을 거의 받지 않는 반면 상자성 영역인 x 값이 0.6이상

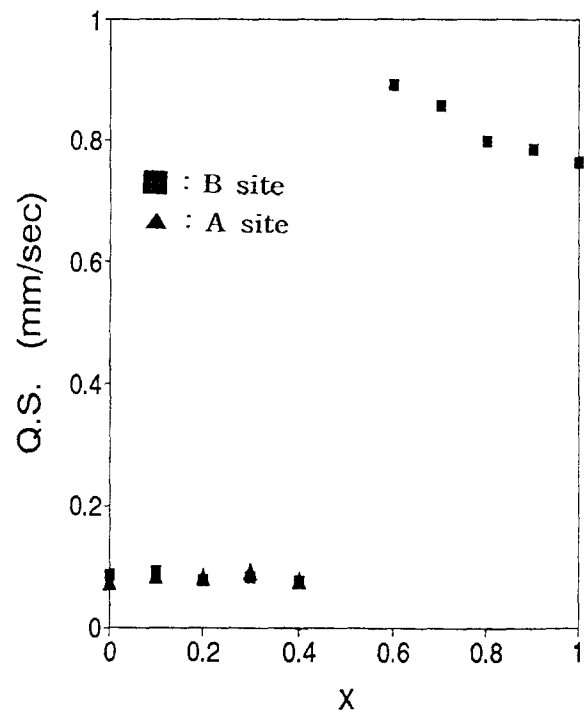


Fig. 5. Quadrupole splitting(Q.S.) as a function of Cd content x .

인 시료의 octahedral site의 사중극자 분열치는 Cd이온의 증가에 따라 뚜렷하게 감소하여 x 값이 1인 시료는 0.764mm/sec로서 이미 알려진 CdFe₂O₄의 Q.S.값과 유사하다¹⁸⁾. 이 결과는 P. Muthukumarasamy⁹⁾나 O.A. Bayukov⁷⁾ 등이 밝힌 Cd이온의 증가에 따른 사중극자 분열치의 증가현상과는 상반되는 현상으로서 주목되는 실험 결과이다. 일반적으로 사중극자 분열치는 식 $Q.S. = (eQV_{zz}/2)(1 + 1/3 \eta^2)^{1/2}$ (여기서 eQ 는 핵의 전기 4중극자 모멘트, V_{zz} 는 최대 전기장 기울기, η 는 전기장 기울기의 비대칭 매개 변수이다.)에 따라 전기장 기울기에 의해 좌우되며, spinel구조에서의 전기장 기울기는 격자상수와 결정 격자내의 산소 위치의 편이도인 oxygen parameter u 값에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 여기서 전기장 기울기는 a^3 에 반비례하고 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 격자상수의 변화가 미세한 점을 고려하면 격자 상수에 의한 영향보다는 결정격자의 왜곡에 따른 oxygen parameter u 값의 변화로 설명하는 것이 바람직할 것이다. 특히 A. Hudson과 H.J. Whitfield¹¹⁾가 밝힌 oxygen parameter u 값의 증가에 따른 전기장 기울기의 감소현상에 따르면 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 경우 x 의 증가에 따라 시료가 NiFe₂O₄에서 CdFe₂O₄로 변환되며 이에따라 u 값이 0.382에서 0.389로 증가하기 때문에 Cd이온이 증가하면 전기장 기울기가 감소하게 되어 사중극자 분열치가 감소하는 현상을 보이게 된다.

Fig. 6은 시료의 이성질체 이동치(I.S.)를 Cd이온의 농도에 따라 나타낸 것으로서 x 값이 0인 시료(B site = 0.508mm/sec, A site = 0.408mm/sec)의 경우는 NiFe₂O₄의 이성질체 이동치와¹²⁾, x 값이 1인 시료(0.355mm/sec)는 CdFe₂O₄의 이성질체 이동치와 거의 일치한다¹⁸⁾. 또한

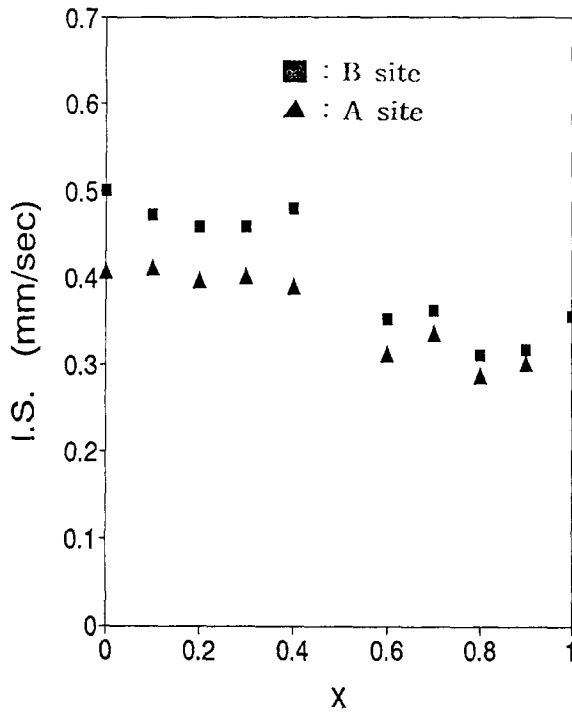


Fig. 6. Isomer shift(I.S.) as a function of Cd content x.

자기적 성질에 따른 이성질체 이동치의 뚜렷한 변화를 볼 수 있으나, 각 자성 영역에서는 Cd이온에 따른 뚜렷한 의존성은 보이지 않고 있다. 이러한 현상은 이성질체 이동치에 대한 표현식 $I.S. = (2\pi/5)Ze^2(R_{ex}^2 - R_{gr}^2)(\psi_A(0)^2 - \psi_S(0)^2)$ (여기서 R_{ex} 와 R_{gr} 는 여기상태와 기저상태에서의 Fe⁵⁷의 핵 반경이고, $\psi_A(0)$ 와 $\psi_S(0)$ 는 흡수체(Fe⁵⁷)와 감마선원(Co⁵⁷)의 s전자 확률밀도이다.)에 따르면 각 자성 영역에서 Ni와 Cd이온의 혼합비율은 Fe이온의 s전자 밀도에 대한 뚜렷한 영향을 주지 않는 것으로 해석할 수 있다. 그리고 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 이성질체 이동치가 Cd이온의 농도에 관계없이 0.261mm/sec - 0.508mm/sec의 범위에 존재한다는 점으로부터 시료내의 Fe이온은 +3가 상태임을 확인할 수 있으며²⁰⁾, 전체적으로 octahedral site의 이성질체 이동치가 tetrahedral site보다 크게 나타나는 것은 J.J. Van Loef 등²¹⁾이 밝힌 바와 같이 octahedral site의 Fe-O의 결합 거리가 tetrahedral site보다 길기 때문에 이성질체 이동치에 큰 영향을 주는 산소이온의 2p 궤도전자에 의한 Fe이온의 s전자밀도 기여분이 작기 때문이다²²⁾.

4. 결 론

세라믹 소결법으로 합성한 Cd_xNi_{1-x}Fe₂O₄의 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 조사한 결과 Cd이온의 농도인 x값이 0.4이하인 시료에서는 준강자성에 따른 두 site의 Zeeman분열을, x값이 0.5인 시료는 자기 완화 효과에 따른 이완된 형태를, x값이 0.6이상인 시료는 B-site에 의한 한쌍의 이중선과 A-site에 의한 단일선이 중첩된 상자성 분열을 보인다. 준강자성 특성을 지닌 x값이 0.4이하인 시료는 Cd이온의 증가에 따라 A-B 초전달 미세 상호작용이 약화되어 초미세 자기장이 감소하고, x가 0.6 이상인 상자

성 시료의 사중극자 분열치는 Cd이온의 증가에 따른 oxygen parameter u값의 증가로 인해 감소한다. 또한 자기적 성질에 따른 이성질체 이동치의 변화는 볼 수 있으나, 각 자성 영역에서는 Cd이온의 농도가 Fe이온의 s전자 밀도에 뚜렷한 영향을 주지 않는다.

참 고 문 헌

1. N.F.M. Henry, K. Lonsdale, *International Tables for X-ray Crystallography* (Kynoch, Birmingham, England, 1969)
2. A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications* (John Wiley & Sons, New York, 1984)
3. Z.M. Stadnik, Y. Kawai, *J. Phys. Soc. Japan*, **53**, 2761 (1984)
4. R.G. Kulkarni, H.H. Joshi, *Solid State Comm.*, **53**, 105 (1985)
5. L.K. Leung, B.J. Evans and A.H. Morrish, *Phys. Rev. B*, **8**, 29 (1973)
6. S.C. Bhargava, N. Zeman, *Phys. Rev. B*, **21**, 1717 (1980)
7. O.A. Bayukov et al, *Sov. Phys. Solid State*, **14**, 2040 (1973)
8. N.A. Eissa, A.A. Bargat, M.K. Fayek, *J. Phys.*, **7**, 2209 (1977)
9. P. Muthukumarasamy, T. Nagarajan, A. Narayanasamy, *Phys. Stat. Sol.*, **64**, 747 (1981)
10. J.K. Srivastava, K. Muraleedharan, R. Vijayaraghavan, *Phys. Lett.*, **104A**, 482 (1984)
11. A. Hudson, H.J. Whitfield, *Mol. Phys.*, **12**, 165 (1967)
12. N.L. Pakhomova et al., *Sov. Phys. Solid State*, **19**, 1060 (1977)
13. Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.*, **87**, 290 (1952)
14. G.A. Petitt and D.W. Forester, *Phys. Rev. B*, **4**, 3912 (1971)
15. R.G. Gupta, R.G. Mendiratta, *J. Apl. Phys.*, **48**, 845 (1977)
16. C.M. Srivastava, S.N. Shringi, R.G. Srivastava, *Phys. Rev.*, **14**, 2041 (1976)
17. S. Geller, H.J. Williams, R.C. Sherwood and G.P. Espinosa, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1525 (1962)
18. B.J. Evans, S.S. Hafner and H.P. Weber, *J. Chem. Phys.*, **55**, 5282 (1971)
19. J.M. Daniels, A. Rosencwaig, *Canadian J. Phys.*, **48**, 381 (1970)
20. L.R. Walker, G.K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 98 (1961)
21. J.J. Van Loef, *Physica*, **32**, 2102 (1966)
22. E. Simanek, Z. Stroubek, *Phys. Rev.*, **163**, 275 (1967)