

$Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 계의 Mössbauer 스펙트럼 연구

백승도 · 고정대* · 홍성락*

강남대학교 교양학부

*제주대학교 물리학과

A Study on Mössbauer Spectra of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ System

Seung Do Baek, Jeong Dae Ko* and Sung Rak Hong*

Kang Nam University, Yong In 449-702, Korea

*Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(2000년 5월 24일 받음, 2000년 11월 9일 최종수정본 받음)

초 록 $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 계 시료중 스피넬의 단일상만 존재하는 x 값이 0~0.7인 시료에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 측정 분석하였다. $0 \leq x \leq 0.3$ 인 시료에서는 두 site의 Fe^{3+} 이온에 의한 두 개의 6선 흡수선이 나타났고, $0.4 \leq x \leq 0.6$ 인 시료에서는 두 개의 6선 흡수선과 2선 흡수선이 공존하였으며, $x=0.7$ 인 시료는 2선 흡수선만 나타났다. x 값의 증가에 따라 6선 흡수선의 A-site 공명 흡수 면적이 B-site에 비해 상대적으로 커지고, 2선 흡수선의 공명 흡수면적도 6선 흡수선에 비해 커지는 것을 알 수 있었다. Mössbauer parameter중 이성질체 이동치(I.S.)는 A-site의 경우에는 x 값의 증가에 따라 커지는 반면 B-site는 큰 영향을 주지 않았고, 사중극자 분열치(Q.S.)의 변화는 볼 수 없었으며, 두 site의 미세자기장(H_M)은 x 값의 증가에 따라 모두 감소하였다. 이러한 실험 결과로부터 시료의 금속 양이온 분포식을 구하였고, x 값의 증가는 A-site의 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합의 공유 결합성을 약화시키는 반면 B-site의 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합에는 큰 영향을 주지 않으며, 또한 x 값의 증가에 따라 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합의 수가 감소하여 A-B 초교환 상호 작용이 약화되는 것을 알 수 있었다.

Abstract Mössbauer spectra of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ systems ($0 \leq x \leq 0.7$), which appear as single phase spinel structure, were examined at RT. The Mössbauer spectra reveal two sextet for $0 \leq x \leq 0.3$, two sextet and a doublet for $0.4 \leq x \leq 0.6$, and a doublet for $x=0.7$. As x increases, the area ratio of B-site and A-site (A_B/A_A) of the sextet decreases, and the area ratio of the doublet and the total areas ($A_{doublet}/A_{tot.}$) increases. The isomer shift(I.S.) of A-site slightly increases and magnetic hyperfine fields(H_M) of two sites decrease as the increasing x .

From these results, we have obtained the cation distributions of the samples and concluded that the increasing x leads to the decrease of covalency of $Fe^{3+}-O^{2-}$ bond in A-sites and A-B superexchange interactions.

Key words : spinel $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system, Mössbauer effect

1. 서 론

$MeFe_2O_4$ (Me : +2가 금속이온) 의 분자식으로 구성되는 스피넬 페라이트는 octahedral site (B-site) 와 tetrahedral site (A-site) 에 놓이는 금속 양이온의 종류와 site 분포비에 의해 자기적 특성과 전기적 특성이 큰 영향을 받게 되며, 이에 대한 연구를 위해 여러 가지 종류의 금속 양이온이 혼합되어 있는 mixed 스피넬 페라이트를 사용하고 있다. mixed 스피넬 페라이트는 2가 금속 양이온을 자성과 비자성 이온을 혼합시킨 경우가 있고, 3가 금속양이온인 Fe^{3+} 이온을 동일 원자가의 자성 이온이나 비자성 이온을 혼합한 경우도 있다. 또한 mixed 스피넬 페라이트중 일부는 구성되어 있는 금속양이온과 원자가 다른 금속 양이온으로의 치환도 가능하다.^{1~5)}

Ti^{4+} 이온은 스피넬 페라이트의 금속양이온과 원자가는 다르지만, 시료내의 금속 양이온들과 치환될 수 있는 대표

적인 금속 양이온의 하나로써, 스피넬 페라이트의 자기적, 전기적 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.^{6~8)} 따라서 스피넬 페라이트에서 Ti^{4+} 이온의 치환에 따른 물성 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 연구 결과에 따르면 스피넬 페라이트에서 Ti^{4+} 이온은 B-site를 점유하고, 이에 따라 두 site에서의 금속 양이온의 분포를 변화시켜 시료의 물성이 변화되는 것으로 보고되고 있다.^{9,10)}

$Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 는 $NiFe_2O_4$ 를 기본물질로 하여 Ti^{4+} 이온의 첨가량 x 에 따라 2가 금속양이온인 Ni^{2+} 이온과 3가 금속 양이온인 Fe^{3+} 이온의 조성비가 모두 바뀌는 형태의 시료이다. 이 시료에서 기본물질인 $NiFe_2O_4$ 는 전형적인 역 스피넬 페라이트로써, 준강자성을 띠는 물질이며, Fe^{3+} 이온은 B-site와 A-site에 균등하게 양분되어 놓이고, Ni^{2+} 이온은 B-site를 선호하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)} 본 논문에서는 이조성의 시료를 고상 반응법으로 합성하여 X-ray 회절선을 측정하여 구조를 확인하고, Mössbauer 스

펙트럼 측정을 통하여 x값의 변화에 따른 시료내 금속양이온의 site분포와 미세 자기장 및 Fe이온과 주위의 이온들과의 상호 관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

$Ni_{1-x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 계의 시료는 x값을 0~0.9까지 0.1간격으로 변화시키면서 고상 반응법으로 만들었다. 실험에서 사용한 시약은 순도 99.9%의 NiO, Fe_2O_3 , TiO_2 이고, 적정 당량비로 혼합한 후 마노를 사용하여 곱게 갈아 유압기를 사용하여 두께 1mm, 지름 10mm크기의 원판형으로 성형하여 전기로 속에서 1250~1300℃로 6시간 동안 하소한 후 로 속에서 자연 냉각시켰다. 1차 하소된 시료는 균질성을 높이기 위해 다시 곱게 갈아 같은 형태로 성형하여 동일한 온도와 시간으로 모두 세번에 걸쳐 하소한 후 시료를 마노로 곱게 갈아 X-선 회절선과 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

실험에 사용한 X-선 회절 장치는 Rigaku 사의 Rint 2200 형이고, X-선원은 파장이 1.5418Å 인 $CuK\alpha$ 선이었으며, 측정범위는 2θ 를 $0^\circ \sim 80^\circ$ 로 하였다. Mössbauer 분광장치는 Austin Science Associate사의 등가속도형으로써, γ 선원은 rhodium matrix에 도프시킨 10mCi의 Co^{57} 이다. γ 선원의 도플러 속도는 α -Fe에 대한 상대속도로 마이켈슨 간섭계를 이용한 속도 측정장치로 측정하였고, 측정시 γ 선원과 검출기 사이는 100mm를, 도플러 속도는 ± 10 mm/s를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실험에 사용하기 위해 만든 시료의 상온에서의 X-선 회절선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 x값이 0~0.7인 시료에서는 스피넬의 단일상만 존재하고, x값이 0.8, 0.9인 시료에서는 스피넬상 외에 $NiTiO_3$ 의 회절선 피크가 나타났다. 따라서 본 실험에서는 스피넬의 단일상만

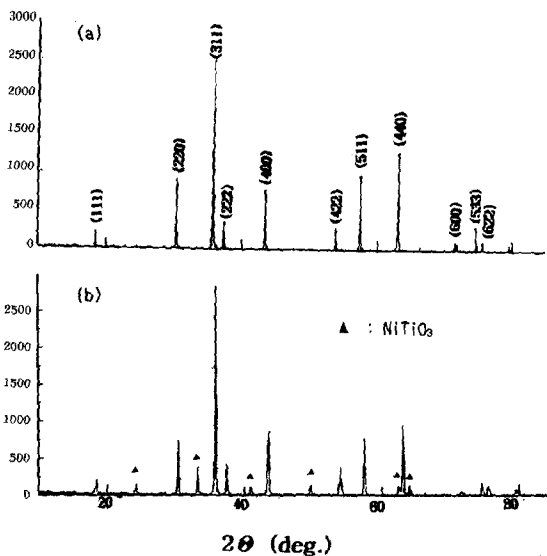


Fig. 1. XRD patterns of the $Ni_{1-x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system, (a) $0 \leq x \leq 0.7$ and (b) $0.8 \leq x \leq 0.9$.

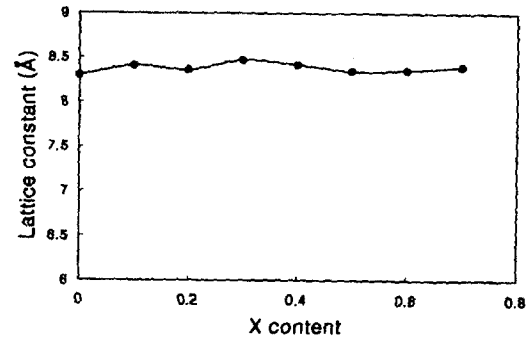


Fig. 2. Lattice constants of the $Ni_{1-x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system.

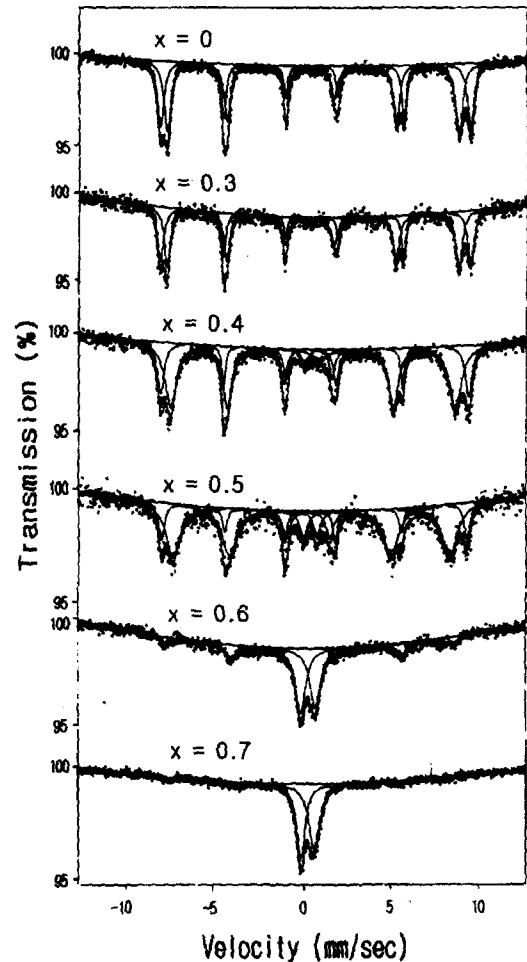


Fig. 3. Mössbauer spectra of the $Ni_{1-x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system at RT.

형성된 시료에 대해서만 고려하기로 하였다. Nelson-Riley 법으로 계산한 x값에 따른 시료의 격자상수는 8.30~8.45 Å의 범위에 놓였으며, 그림 2에서 보인 바와 같이 x값의 변화는 격자상수에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 확인할 수 있다. mixed 스피넬 페라이트의 격자상수는 대부분 두 site에 놓이는 금속 양이온의 크기에 따라 변한다는 점을 고려하면¹³⁾, 본 실험에서 사용한 금속 양이온중 Ni^{2+} 는 0.64 Å, Fe^{3+} 는 0.64 Å, Ti^{4+} 는 0.64~0.67 Å로서 그 크기가 거의 유사하기 때문에 격자 상수의 변화는 없는 것으로 볼 수 있다.

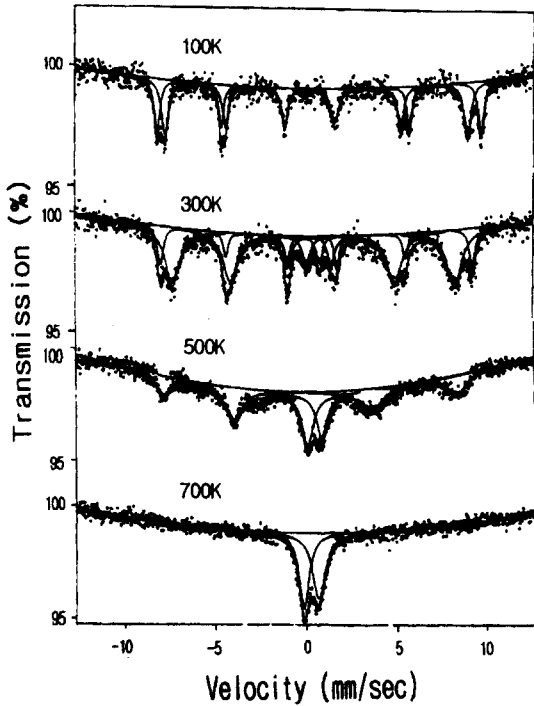


Fig. 4. Mössbauer spectra of the $Ni_{1-x}Ti_xFeO_4$ at various temperature.

그림 3은 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸 것으로서 x 값이 0~0.3인 시료에서는 두 개의 6선 흡수선이 나타나고, x 값이 0.4인 시료에서는 6선 흡수선의외에 중앙에 상자성에 의한 2선 흡수선이 나타나기 시작하여 x 값이 0.5, 0.6으로 증가함에 따라 2선 흡수선이 더욱 뚜렷하게 증가하여, 결국 x 값이 0.7인 시료에서는 6선 흡수선은 사라지고 상자성에 의한 2선 흡수선만 나타나는 것을 알 수 있다. 여기서 두 개의 6선 흡수선은 스피넬 페라이트의 격자내에 존재하는 두 site의 Fe^{3+} 이온의 자기상호작용에 따른 Zeeman 분열에 의한 흡수선으로써, $x=0$ 인 시료의 경우는 전형적인 $NiFe_2O_4$ 의 흡수선 형태를 보이고 있는 반면, x 값이 증가함에 따라 B-site에 의한 흡수선이 A-site에 비해 작아지는 것은 알 수 있는데, 이것은 B-site를 점유하는 Fe^{3+} 이온의 양이 A-site에 비해 상대적으로 적어진다는 사실을 뜻한다. 또한 x 가 0.4이상인 시료에서 나타나는 2선 흡수선은 mixed 스피넬 페라이트에서 많이 측정되는 결과로써, 일반적으로 시료의 자기전이과정에서 나타나는 초상자성이완 현상으로 해석되고 있다.^{14,15)} 본 실험에서는 이것을 확인하기 위해 2선 흡수선이 나타나고 있는 x 값이 0.5인 시료에 대해 온도 실험을 수행하였으며, 그 결과 그림 4와 같은 온도 의존성의 공명 흡수선을 확인할 수 있었고, 그림 5는 온도 증가에 따른 총 흡수면적에 대한 2선 흡수선 면적의 관계를 나타낸 것으로서, 그림에서 보는 바와 같이 온도 증가에 따라 2선 흡수선의 면적이 6선 흡수선에 비해 상대적으로 증가한다는 점으로부터 2선 흡수선이 자기 전이 과정에서 나타나는 초상자성이완 현상인 것을 확인할 수 있었다.¹⁶⁾ 따라서 x 값의 증가에 따라 2선 흡수선이 크게 나타나는 것은 자기전이 온도가 점차적으로 낮

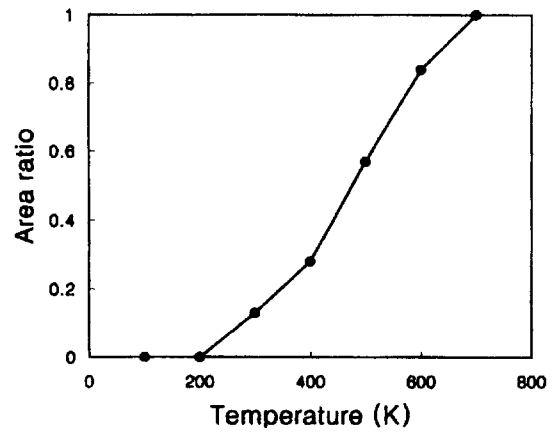
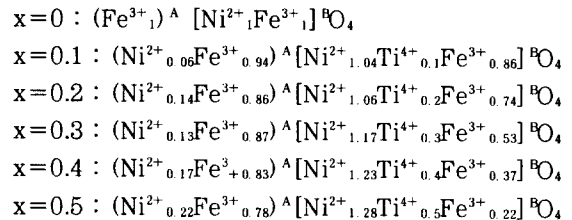


Fig. 5. Temperature dependence of the total to doublet area ratio($A_{doublet}/A_{tot}$).

아지고 있음을 뜻하게 된다.

이상의 특징을 갖는 Mössbauer 스펙트럼을 두 개의 6선 흡수선과 한 개의 2선 흡수선으로 Lorentzian선형에 따라 최소 자승법으로 계산하여 얻은 이성질체 이동치(I.S.), 사중극자 분열치(Q.S.), 미세자기장(H_{hf}), 두 site의 공명 흡수면적비(A_B/A_A), 및 총 흡수면적에 대한 2선 흡수면적의 비($A_{doublet}/A_{tot}$) 표 1에 나타내었다.

그림 6은 6선 흡수선의 A와 B site의 공명흡수면적비(A_B/A_A)와 총 흡수면적에 대한 2선 흡수면적의 비($A_{doublet}/A_{tot}$)를 x 값의 변화에 따라 나타낸 것이다. $Ni_{1-x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 는 x 값의 증가에 따라 B-site의 흡수면적이 뚜렷하게 감소한다는 것을 알 수 있고, 이것으로부터 치환된 Ti^{4+} 이온이 B-site를 차지한다는 사실을 확인할 수 있다. 또한 두 site의 공명흡수선이 잘 분리되어 나타났기 때문에 공명 흡수면적을 이용하여 시료의 금속양이온들의 site 분포식을 계산할 수 있으며, 계산된 결과에 따르면



의 식으로 나타낼 수 있다. 이 양이온 분포식은 Ti^{4+} 이온이 모두 B-site에 놓이고¹⁷⁾, B-site의 Ni^{2+} 이온은 A-site로 이동할 수 있는 것¹⁸⁾으로 고려하여 계산된 것이다.

x 값의 변화에 따른 총 흡수면적에 대한 2선 흡수 면적의 비는 그림 6에서 보는 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 급격하게 증가하고 있으며, 이것으로부터 스펙트럼이 6선 흡수선에서 2선 흡수선으로 전이되어 가고 있음을 뚜렷이 확인할 수 있다. 따라서 앞에서 온도에 따라 측정된 스펙트럼에서 보인 바와 같이 2선 흡수선이 자기전이 현상의 결과인 점을 고려하면 x 값의 증가에 따라 자기전이 온도가 낮아진다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Mössbauer parameters of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ at RT.

x	sextet						doublet		A_B/A_A	$A_{doublet}/A_{tot}$
	A-site			B-site			I.S. (mm/sec)	Q.S. (mm/sec)		
	I.S. (mm/sec)	Q.S. (mm/sec)	H_{hf} (kOe)	I.S. (mm/sec)	Q.S. (mm/sec)	H_{hf} (kOe)				
0	0.42	0.07	491.5	0.52	0.08	523.6	-	-	1.00	0
0.1	0.44	0.07	489.4	0.53	0.08	519.5	-	-	0.92	0
0.2	0.45	0.09	477.6	0.52	0.09	512.4	-	-	0.87	0
0.3	0.48	0.08	469.3	0.51	0.08	508.6	-	-	0.60	0
0.4	0.48	0.08	464.8	0.52	0.08	503.7	0.37	0.78	0.46	0.06
0.5	0.49	0.07	456.4	0.52	0.09	495.3	0.35	0.80	0.28	0.13
0.6	-	-	-	-	-	-	0.37	0.79	-	0.8
0.7	-	-	-	-	-	-	0.36	0.81	-	1

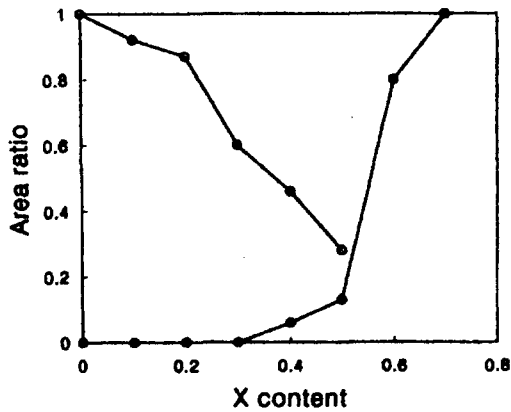
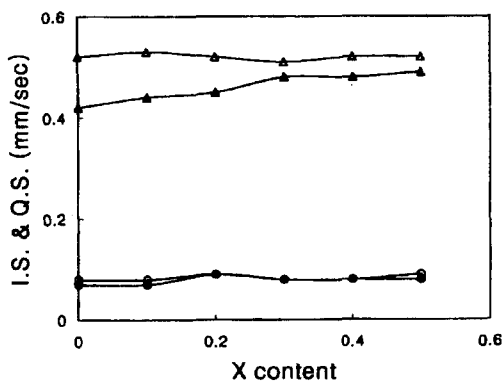
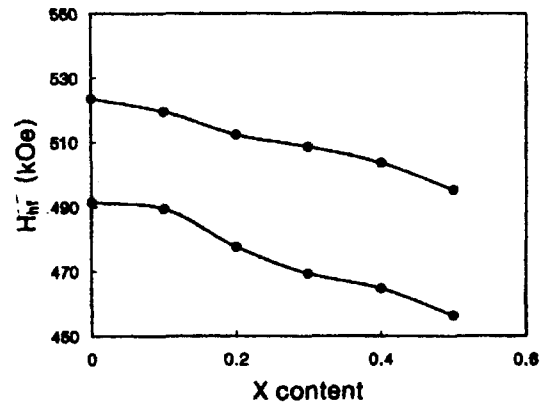
Fig. 6. Area ratio of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system at RT. (-○- : A_B/A_A and -●- : $A_{doublet}/A_{tot}$)Fig. 7. I.S. and Q.S. of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system. (-△- : B-site I.S., -▲- : A-site I.S., -○- : B-site Q.S., -●- : A-site Q.S.)

그림 7은 이성질체 이동치(I.S.)와 사중극자 분열치(Q.S.)의 x값에 따른 변화를 나타낸 것으로서, 사중극자 분열치는 x값에 관계없이 매우 작은 값을 갖는 것으로 확인되었으며, 이는 자기상호작용이 전기사중극자 상호작용에 비해 크기 때문이다. 이성질체 이동치는 B-site의 경우에는 x값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는 반면, A-site의 이

Fig. 8. H_{hf} of the $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ system. (-○- : B-site, -●- : A-site)

성질체 이동치는 x값의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이성질체 이동치는 Fe핵의 s 전자 밀도에 의해 그 크기가 결정되며, 특히 스피넬 페라이트에서의 이성질체 이동치는 주로 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리로 설명되어 각 site의 공유결합성의 정도를 예측할 수 있다.^{19,20)} 따라서 x값의 증가에 따른 A-site의 이성질체 이동치의 증가는 A-site의 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합거리가 길어져서 공유결합성을 약화시키는 반면 B-site의 Fe핵의 s-전자밀도에는 뚜렷한 영향을 주지 않는 것으로 판단할 수 있다.

그림 8은 6선 흡수선에서 계산된 두 site의 미세 자기장 (H_{hf})의 세기를 x값에 따라 나타낸 것으로서 B-site와 A-site 모두 x값의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 스피넬 페라이트의 미세 자기장은 초 교환 상호작용으로 설명되며, Néel의 분자장 모형²¹⁾에 따르면 스피넬형 물질에서 A-B 초 교환 상호작용은 A-A나 B-B 상호작용에 비해 우세하여, 물질의 자기장은 주로 A-B 초 교환 상호작용에 의해 결정되게 된다.²²⁾ 또한 $NiFe_2O_4$ 의 경우 B-site의 미세자기장이 A-site에 비해 더 크며, 이때 A-site의 Fe^{3+} 이온은 B-site의 Ni^{2+} 이온이나 Fe^{3+} 이온과 결합할 확률이 각각 50%이고, B-site의 Fe^{3+} 이온은 A-site의

Fe^{3+} 이온과 결합할 확률이 100%이기 때문에 결국 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Ni^{2+}_B$ 결합에 비해 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합에서의 초 교환 상호작용이 더 우세한 것으로 판단된다.²³⁾ $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 는 x값이 증가함에 따라 Ti^{4+} 와 Ni^{2+} 이온은 증가하는 반면 Fe^{3+} 이온은 감소하게 되며, 이에 따른 금속 양이온 분포 식은 앞에서 나타낸 바와 같다. 따라서 양이온 분포식에 따르면 x값의 증가에 따라 A-site와 B-site 모두에서 Fe^{3+} 이온의 수는 감소하는 반면, Ni^{2+} 이온은 두 site 모두에 증가하고 있음을 알 수 있다. $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 에서 A-B 초 교환 상호작용이 일어날 수 있는 가능한 자기 결합은 A-site의 Fe^{3+} 이온의 경우는 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Ni^{2+}_B$, $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Ti^{4+}_B$ 와 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합이고, B-site의 Fe^{3+} 이온의 경우는 $Ni^{2+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 와 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합이다. 따라서 x값이 증가하면 B-site의 Ti^{4+} 와 Ni^{2+} 이온은 증가하는 반면, Fe^{3+} 이온은 두 site 모두에서 감소하기 때문에 $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합의 수가 상대적으로 줄어들고, 이에 따라 초 교환 상호작용이 약화되어 미세 자기장이 감소하게 되며, 또한 자기전이 온도도 낮아지게 된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 고상 반응법으로 합성한 $Ni_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$ 의 x값이 0~0.7인 시료에서 스피넬의 단일상만 존재하였고, 격자상수는 x값에 따른 변화가 없었다. 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼 분석을 통해 x값의 증가에 따라 A-site의 Fe^{3+} 이온이 B-site에 비해 상대적으로 많아지는 것을 알 수 있었고, 조성비에 따른 시료의 상온에서의 금속 양이온 분포식을 구할 수 있었다. 또한 x값의 증가는 A-site의 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합의 공유 결합성을 약화시키는 반면 B-site의 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 확인되었으며, $Fe^{3+}_A-O^{2-}-Fe^{3+}_B$ 결합수를 감소시켜 미세 자기장이 작아지게 된다.

참 고 문 헌

1. P.I. Slick, *Ferromagnetic materials vol. 2*, edited by E.P. Wohlfarth (1980), p.199.
2. N.N. Jani, B.S. Trivedi, H.H. Joshi and R.G. Kulkarni, *Hyperfine Interactions*, **110**, 227 (1997).
3. R.G. Kulkarni, B.S. Trivedi, H.H. Joshi and G.J. Balda, *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, 375 (1996).

4. B.J. Evans, S.S. Hafner, and H.P. Weber, *J. Chem. Phys.* **55**, 5282 (1971).
5. R.A. Brand, H. G. Gibert, J. Hubsch, and J.A. Heller, *J. Physics*. **F15**, 1987 (1985).
6. W.O'Reilly and S.K. Banerjee, *Phys. Lett.*, **17**, 237 (1965).
7. Z. Kakol, J. Sabol, and J.M. Honig, *Phys. Rev.*, **B43**, 649 (1991).
8. M. Krause, K. Knese, P. Wartewig, and H. Langbein, *Hyperfine Interactions*, **94**, 1839 (1994).
9. H.H. Joshi and R.G. Kulkarni, *Solid State Commun.*, **60**, 67 (1986).
10. H.H. Hamdeh, K. Barghout, J.C. Ho, P.M. Shand, and L.L. Miller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **191**, 72 (1999).
11. J. Chappert and R.B. Frankel, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 570 (1967).
12. N.A. Eissa and A.A. Bahgat, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **21**, 317 (1974).
13. P.A. Dickof, P.J. Schurer, and A.H. Morrish, *Phys. Rev.*, **B22**, 115 (1980).
14. R.Nagarajan and J.K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **81**, 107 (1977).
15. R.G. Kulkarni and H.H. Joshi, *J. Sol. State Chem.*, **64**, 141 (1986).
16. M.Petrera, A. Gennaro, and N. Burriesci, *J. Mat. Sci.*, **17**, 429 (1982).
17. J.L. Dormann, *J.Phys. C1*, **41**, 175 (1980).
18. B.J. Evans and S.S. Hafner, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1573 (1968).
19. A. Hudson and H.J. Whitfield, *Mol. Phys.*, **12**, 165 (1967).
20. P. Muthukumarasamy, T. Nagrajan, and A. Narayanasamy, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64**, 747 (1981).
21. L. Nel, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
22. C.M. Srivastava, G. Srinivasan, and N.G. Nanadikar, *Phys. Rev.* **B19**, 499 (1979).
23. S. Geller, H.J. Williams, R.C. Sherwood, and G.P. Espinosa, *J.Phys. Chem. Solids*, **23**, 1525 (1962).