

碩士學位論文

Mössbauer 분광법에 의한  
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$ 의 자기적 특성 연구



濟州大學校 大學院

物理學科

夫 琇 煥

2002 年 12 月

Mössbauer 분광법에 의한  
 $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 자기적 특성 연구

指導教授 高 正 大

夫 琇 煥

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



夫琇煥의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_

濟州大學校 大學院

2002 年 12 月

A Study on the Magnetic Properties of the  
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  by Mössbauer Spectroscopy

Su-Young Boo

(Supervised by professor Jeong-Dae Ko)



A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the  
degree of Master of Science

2002. 12.

This thesis has been examined and approved.

---

---

---

2002. . . . .

Department of Physics  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

## SUMMARY

I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	3
1. Mössbauer effect .....	3
2. 이성질체 이동 .....	4
3. 2차 도플러 이동 .....	7
4. 사중극자 분열 .....	8
5. 초미세 자기장 분열 .....	12
6. ferrite의 자기적 성질 .....	17
7. x선 회절 .....	19
8. Mössbauer spectrum의 computer fitting .....	20
III. 실 험 .....	23
1. 시료 제작 .....	23
2. 실험 방법 .....	23
IV. 결과 및 논의 .....	26
1. x선 회절 .....	26
2. 조성비에 따른 Mössbauer 스펙트럼 .....	30
3. 조성비에 따른 Mössbauer parameter .....	37
4. 자기 전이 온도 .....	45
V. 결 론 .....	50
참 고 문 헌 .....	52

## SUMMARY

The crystal structure and magnetic properties of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) have been investigated by x-ray diffractometer, Mössbauer spectrometer and vibrating sample magnetometer (VSM). These samples ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) have been prepared with an interval of 0.1 as the Cd concentration increases and are fired in air atmosphere for 5 hours at 600 °C and 10 hours at 1100 °C by the ceramic sintering method.

The x-ray diffraction pattern shows that the crystal structure of the samples is a single phase cubic spinel type. The lattice constant has been found by extrapolation method using the Nelson-Riley function and it increases slightly from 8.1324 Å to 8.7767 Å as the Cd concentration is added.

Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  have been taken at both 80 K and 300 K. Mössbauer spectra show a superposition of two sextets and one doublet for  $x=0.0 \sim 0.6$  at 80 K,  $x=0.0 \sim 0.2$  at 300 K, respectively. Isomer shifts are distributed between 0.256 mm/sec and 0.332 mm/sec indicating the existence of  $\text{Fe}^{3+}$  ions and show no change with the addition of the Cd concentration. Quadrupole splittings are distributed in the range of -0.053 mm/sec and 0.070 mm/sec and show no change with the addition of the Cd concentration. Magnetic hyperfine fields ( $H_{\text{hf}}$ ) are distributed in the range of 433.537 kOe and 513.019 kOe. Magnetic hyperfine field of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) decrease with the addition of the Cd concentration. The Curie temperature exists between 600 K and 775 K and decrease as the Cd concentration is added.

## I. 서론

자계 중에 물질이 놓여있을 때 자기 모멘트의 성질을 나타내는 물체를 자성체라 한다. 자성체는 일반적으로 금속 자성체와 산화물 자성체로 크게 나눌 수 있으며 각각에 대해 보자력이 큰 경우를 강자성체, 보자력이 작은 경우를 연자성체라 한다. 또한 자기 모멘트의 배열방법에 따라 강자성체, 준강자성체, 약자성체, 반자성체로 나눈다. ferrite는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 합성시킨 산화물 자성체로 화학조성과 결정구조에 따라 자기특성이 달라지며 주로 결정구조에 따라 spinel과 hexagonal ferrite로 분류된다.

이 중 준강자성체를 나타내는 spinel ferrite는 낮은 주파수 영역의 용도에서 금속 자성체 및 합금들에 비해 직류 투자율이 훨씬 낮고 포화 자기값이 낮은 원소를 포함하고 있기 때문에 연자성을 가지고 있다. 그러나 ferrite의 특성은 금속 자성 재료의 비저항(약  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )보다 훨씬 높은 비저항을 가지며 고주파 영역에서 거의 와전류 손실 없이 작동할 수 있기 때문에 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.

spinel ferrite는 천연광물인  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 과 동형의 결정구조를 가지며,  $\text{Fd } 3\text{m}(\text{O}_h^7)$  공간군에 속하는 입방 구조를 이루고 있는 연자성 재료이다(Harris 등, 1996). 이러한 ferrite의 Bravais 격자는 면심입방 구조로 되어 있고, 단위 cell에는 각각 4개의 사면체 자리와 팔면체 자리가 서로 교대로 배열되어 있는 형태로써 32개의 산소이온들이 입방 조밀 구조(close packed cubic structure)를 이루고 있다. 이들 중 64개의 사면체 자리 및 32개의 팔면체 자리 배위격자들 간의 위치들 중에서 각각 8개와 16개만이 양이온들에 의해 차지되어 있다. 화학식은  $\text{MN}_2\text{O}_4$ 로 표현되며 M은 +2가의 금속이온으로  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  등이 있고 N은 +3가의 금속이온으로  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  등이 있다. 이러한 입방 spinel 구조는  $\text{M}^{2+}$ 가 들어가는 위치에 따라 역 spinel과 정상 spinel로 구분되며 이에 따라 자기적 성질이 다르게 나타난다.  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Cd}^{2+}$ 는 정상 spinel 구조를 형성하며 상자성을 나타내는 반면,  $\text{Zn}^{2+}$ 과  $\text{Cd}^{2+}$ 를 제외한 다른 금속 이온들은 역 spinel 구조를 형성하고 준강자성을 나타낸다(Amer 등, 1995).

이와 같은 한 종류의 2가 금속 이온으로 구성된 ferrite들에 대한 기본적 물성 연구

는 많이 이루어져왔다. 또한, ferrite 물질에 다른 이온을 혼합하여 투자율이 현저히 증가한다는 것이 알려진 후 혼합형 ferrite에 대한 Mössbauer연구가 급속히 진전되었다. Baldha 등(1984)에 의해  $Ge_xCu_{1-x}Fe_2O_4$  spinel ferrite의 Mössbauer 효과 연구, Eiss 등(1977)에 의해 Cd-Ni ferrite의 사중극자 상호작용에 의한 양이온 분포의 배열에 대한 연구가 이루어져 왔고, Ni-Co ferrite의 열처리 효과에 의한 Mössbauer 효과 연구가 Lee 등(1997)에 의해 이루어져 왔다. 또한 Lee 등(1993)에 의해  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 원자의 거동에 의한 연구,  $Mg_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ 의 자기적성질에 대한 연구가 이루어져 왔다. 그 외에도 inverse 이온을 포함한 3개의 이온 혼합형으로는 Bhosale 등(1998)에 의해 Cu-Mg-Zn ferrite에 대한 포화자화에 관한 연구가 이루어졌다.

최근에는 이와 같은 혼합형 ferrite에서 Fe이온을 비자성인 Al이온으로 대체 시켜 많은 연구가 이루어지고 있다(Ko (1992), Amer 등(2000)). 이처럼 다른 금속 이온에 비자성 이온을 첨가한 연구는 보고된바 있으나 Mg-Cd ferrite에  $Al^{3+}$ 과 같은 비자성 이온을 첨가한 혼합형 ferrite에 대한 연구는 드문 실정이다. 이와 같이 혼합형 spinel 구조의 ferrite에 Al과 같은 비자성을 첨가하면 ferrite magnetic moment는 감소하지만 frequency response는 더 높은 영역으로 증가하여 더 높은 주파수 영역에서도 사용이 가능하게 된다.

Mössbauer 분광법은 매우 우수한 분해능을 가지고 있어 미시적인 자기적 성질 연구에 매우 유용하게 이용되어 왔다. 따라서 두 종류 이상의 +2가 금속 이온을 함유한 혼합형 ferrite의 연구에 Mössbauer 분광법을 이용하면 +2가 금속 이온의 자리 분포나 온도변화에 따른 자기적 성질의 미시적 변화를 조사할 수 있다.

이에 본 연구에서는 상온에서 준강자성을 띠는  $MgFeAlO_4$ 에 Cd의 함량  $x$ 를 0.0에서부터 1.0까지 조성비를 변화시켜 가며 시료를 제작하고 x선 회절을 이용하여 결정 구조를 분석함과 아울러 Mössbauer 분광법 및 VSM을 이용하여 이온들의 자리 선호도에 따른 재분포에 의한 격자구조 변화와 자화 과정을 조사 분석하였다.

## II. 이론

### 1. Mössbauer 효과

자유로운 원자핵에서는 여기 상태가 기저 상태보다 에너지가  $E_0$ 만큼 크며 두 상태 간의  $\gamma$ 선 전이 에너지가  $\hbar\omega$ , 핵의 되튐 운동량을  $p$ , 핵의 질량을  $m$ , 되튐 에너지를  $E_R$ 이라 하면, 운동량 보존법칙에 의하여

$$\hbar\omega/c = p \quad (1)$$

이 되고,

$$E_R = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar\omega}{c} \right)^2 \quad (2)$$

이 된다. 이때 에너지 보존법칙에 의하여

$$E_0 = E_R + \hbar\omega \quad (3)$$

이 되기 때문에  $\gamma$ 선 전이 에너지  $\hbar\omega$ 는 핵의 전이 에너지  $E_0$ 보다 되튐 에너지  $E_R$ 만큼 적게 된다. 또 방출된  $\gamma$ 선이 측정하고자 하는 시료 속에 있는 동종 핵에 공명 흡수되기 위해서는  $2E_R$ 만큼의 에너지가 더 필요하므로 자유로운 원자핵에서는 공명 흡수현상이 일어나지 않는다. 그러나 핵이 고체 내에 구속되어 있을 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 받기 때문에 (2)식에서 질량  $m$ 은 측정하고자 하는 고체의 전체 질량에 해당하므로 개개의 원자핵 질량에 비해 훨씬 크게되어 그 값을 무한대로 볼 수 있어 되튐 에너지의 손실 없이 동종 원자핵에 흡수 또는 방출되는 현상을 일으킬 수 있다. 그러므로 고체 내의 격자에서 광양자가 되튐 에너지  $E_R$ 에 의해 여기 될 때 광양자가 방출되는데 고체 내의 격자는 이미 양자화 되어있는 게이므로 광양자의 에너지보다  $E_R$ 만큼 더 작다면 광양자의 생성 없이  $\gamma$ 선을 흡수 또는 방출할 수 있는 Mössbauer 효과가 일어나게 된다. 이와 같이 광양자의 생성 없이 전이가 일어날 확률을 되튐없는 확률  $f$ 라하고, 진동자에 대해 Debye모형을 적용하면



$$f = \exp \left[ -\frac{3E_R}{2K_B\theta_D} \left( 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] \quad (4)$$

로 표시된다.

$T \ll \theta_D$ 인 저온 영역에서는

$$f = \exp \left[ -\frac{3E_R}{2K_B\theta_D} \left( 1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right] \quad (5)$$

이 된다. 한편  $T \gg \theta_D$ 인 고온 영역에서는

$$f = \exp \left( -\frac{6E_R T}{K_B \theta_D^2} \right) \quad (6)$$

가 된다. 여기서  $k_B$ 는 Boltzmann상수,  $T$ 는 절대 온도,  $\theta_D$ 는 측정하고자 하는 고체의 Debye온도이다. 따라서 되튐 에너지  $E_R$ 이 적고  $\theta_D$ 가 높을수록 그리고  $T$ 가 낮을수록 Mössbauer 효과가 일어날 확률은 커진다.

Mössbauer 효과가 미시적 구조연구에 유용하게 쓰이는 이유는 되튐없는 확률  $f$ 가 존재함으로써 발생하는  $\gamma$ 선의 선폴이 매우 좁다는 것이다.  $^{57}\text{Fe}$ 의 경우 선폴  $\Gamma$ 는  $4.67 \times 10^{-9} \text{ eV}$ 인데, 이것은 원자핵과 핵주위 전자들의 전기 및 자기 상호 작용에너지보다 작다. 즉  $^{57}\text{Fe}$  핵에서 방출된  $\gamma$ 선 에너지 (14.4 keV)에 대한 선폴비는

$$\frac{\Gamma}{E} = \frac{4.19 \times 10^{-9}}{14.4 \times 10^3} \cong 10^{-13} \quad (7)$$

로써 이것은 전자기 상호작용에 따른  $\gamma$ 선 에너지의  $10^{13}$ 분의 1의 변화도를 감지하여 측정할 수 있기 때문에 Mössbauer 효과는 고체물리학뿐만 아니라 여러 분야의 연구에 유용한 미시적 연구 수단으로 이용되고 있다.

## 2. 이성질체 이동(isomer shift)

원자핵은 핵주위의 s전자들과 정전기적 상호작용을 하여 원자핵의 에너지 준위를 이동시키게 된다. 핵반경이  $R$ 이고, 원자핵을 점으로 가정했을 때 실제의 핵으로부터

거리  $r$ 이 되는 지점에서의 정전기적 퍼텐셜은 다음과 같다.

$$r > R \quad V_o = \frac{Ze}{r} \quad (8)$$

$$r \leq R \quad V_I = \frac{Ze}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (9)$$

따라서 정전기적 상호작용에 의한 에너지 이동치  $\delta E$ 는

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_0^\infty \Delta V \rho dV \\ &= \int_0^\infty \{V_I - V_o\} \rho dV \\ &= \int_0^\infty \rho \{V_I - V_o\} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\ &= -\frac{2}{5} \pi \rho Ze R^2 \end{aligned} \quad (10)$$

이 된다. 여기서  $s$ 전자 전하밀도  $\rho$ 를  $s$ 전자 확률밀도함수  $|\Psi(0)|^2$ 으로 표현하면

$$\rho = -e |\Psi(0)|^2 \quad (11)$$

이 되며, 결국 정전기적 상호작용에 의한 에너지 준위의 이동치  $\delta E$ 는

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (12)$$

가 된다. 이에 대한 것을 Fig. 2-1 a)에 나타내었다.

일반적으로 핵의 반경은 핵의 상태에 따라 다르다. 따라서 핵이 들뜬 상태일 때의 반경을  $R_{ex}$ , 바닥 상태일 때의 반경을  $R_{gd}$ 라 하면 들뜬 상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{ex} = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R_{ex}^2 \quad (13)$$

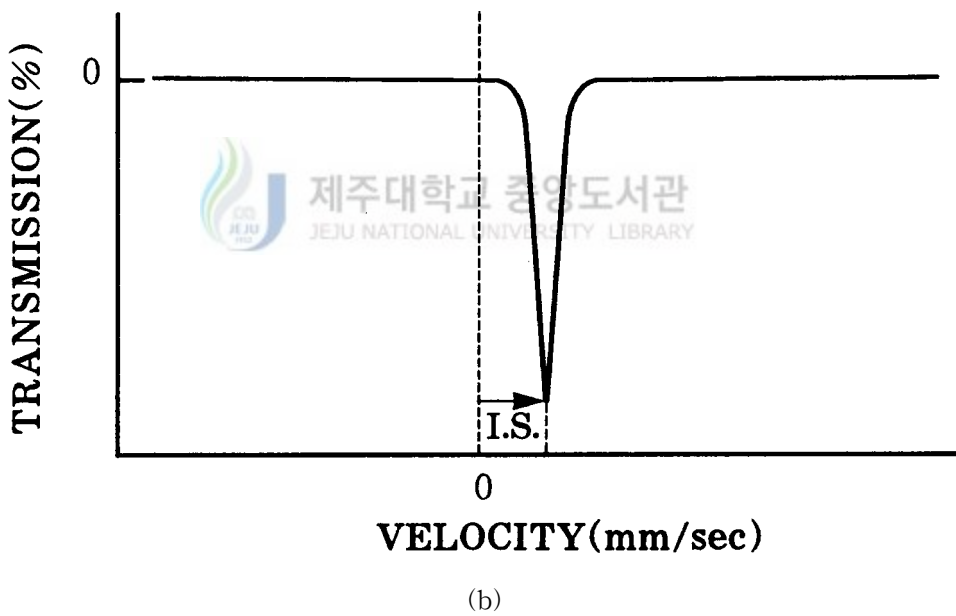
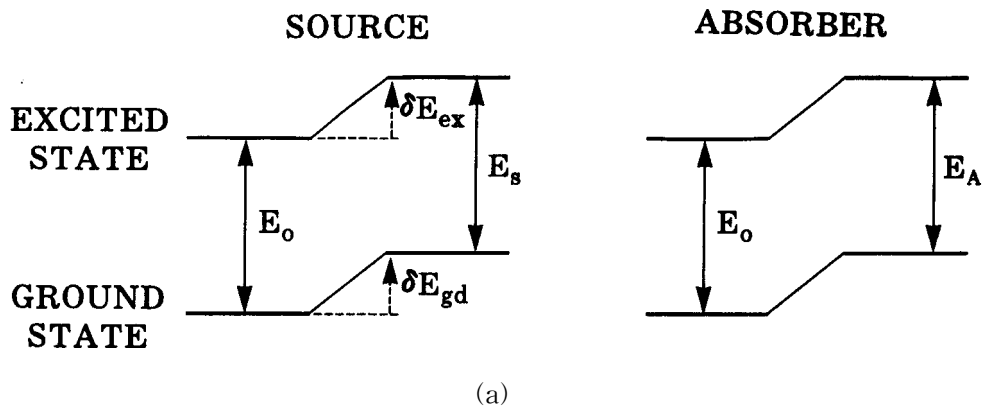


Fig. 2-1. Origin of isomer shift.

- (a) Electric monopole shifts nuclear energy levels without lifting the degeneracy.
- (b) Mössbauer spectrum of isomer shift.

가 되고, 바닥 상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{gd}^2 \quad (14)$$

가 된다. 따라서 두 상태에서의 총 에너지 이동치  $\Delta E$ 는

$$\Delta E = \delta E_{ex} - \delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (15)$$

가 된다. 이와 같은 에너지 이동치는 source와 흡수체에서 모두 고려하여야 하며, 먼저 source의 경우에는

$$\Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_S(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (16)$$

가 되고, 흡수체의 경우에는

$$\Delta E_A = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (17)$$

이 된다. 여기서  $|\Psi_S(0)|^2$ 와  $|\Psi_A(0)|^2$ 은 source와 흡수체에서 s전자 확률밀도 함수를 나타낸다.

이와 같은 source와 흡수체의 에너지 이동치 때문에 source의 들뜬 상태에서 바닥 상태로의 전이에 의해 방출된  $\gamma$ 선 에너지는 흡수체의 바닥 상태를 들뜬 상태로 만드는데 필요한 에너지와 차이가 있다. 이러한 source와 흡수체의 에너지 차를 이성질체 이동이라 하며 그 값은

$$I.S. = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (18)$$

로 표현된다. 따라서 Mössbauer 효과 실험에서는 이러한 차를 Doppler 에너지로 보충시켜 주면 Fig. 2-1 b)처럼 이성질체 이동만큼 이동된 곳에서 공명흡수가 일어난다.

### 3. 2차 도플러 이동(second order Doppler shift)

들뜬 상태의 원자핵이  $\nu$ 선을 방출하면서 붕괴하게 되면 원자핵은 에너지를 잃게 되고 Einstein의 질량-에너지 등가원리의 관계식  $E = mc^2$ 에 의하여 원자핵의 질량이 감소하게 된다. 이러한 원자핵의 질량 변화는 고체에서 에너지 변화를 일으키며 이

변화를 2차 도플러 이동이라 한다.

고체 내에서 2차 도플러 이동은 열에 따라 변화되는 격자의 진동 에너지와 밀접하게 관계되는 에너지 변환 효과이다. 고체 내 원자핵은 에너지  $E_0$  만큼의  $\nu$ 선을 방출한다면 그 원자핵의 질량은  $\delta m = -E_0/c^2$ 만큼 변할 것이며, 고체 내에서의 에너지 변화량은

$$\delta E = -\frac{\delta m}{m} \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle \quad (19)$$

이 된다. 여기서  $P$ 와  $m$ 은 각각 원자핵의 운동량과 질량이다. 또한 고체의 에너지가  $\delta E$ 만큼 감소하게 되면  $\nu$ 선의 에너지  $h\Delta\nu$ 만큼 감소하게 되므로  $\nu$ 선 에너지와 진동수 사이의 관계는

$$\delta E = -h\Delta\nu = -\frac{E_0}{mc^2} \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = -\frac{E_0}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (20)$$

와 같음을 알 수 있다. 따라서 원자핵의 질량 감소에 따른 2차 도플러 이동은

$$\delta E_{S.O.D.} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} h\nu \quad (21)$$

로 표현된다. 여기서 진동속도의 제곱 평균은 열적인 영향을 받게 되므로  $\delta E_{S.O.D.}$ 는 온도 의존성을 나타내게 된다. 일반적으로 Mössbauer 스펙트럼 상에 나타난 공명 흡수선의 위치는 앞에서 설명한 이성질체 이동과 2차 도플러 이동의 합인  $\delta E_{C.S.} = \delta E_{I.S.} + \delta E_{S.O.D.}$ 으로 나타나며, 이를 중앙 이동(center shift)라 한다.

#### 4. 사중극자 분열(quadrupole splitting)

이성질체 이동을 논의하는 과정에서 핵은 전하가 균일하게 분포된 구형으로 취급되었다. 그러나 스핀 양자수  $I$ 가  $1/2$ 보다 큰 핵의 전하 분포가 구 대칭에서 벗어나기 때문에 전기 사중극자 모멘트를 가지게 되어 핵 위치에서 전기장 기울기 텐서에 의한 전기장과 상호작용하게 된다. 전기장의 기울기에 영향을 미치는 요소로는 Mössbauer 핵 주변의 원자나 이온들이 갖는 전하들에 의한 ligand 격자 기여와 Mössbauer 핵

내에 있는 가전자 궤도에서 나타나는 전자분포에 대한 가전자 기여가 있다.

핵의 전하밀도를  $\rho(r)$ 로 나타내고, 핵 이외의 다른 전하들에 의한 정전기적 퍼텐셜을  $V(r)$ 라고 하면, 이들에 의한 정전기적 상호작용 에너지는

$$E = \int \rho(r) V(r) dr \quad (22)$$

가 된다. 정전기적 퍼텐셜  $V(r)$ 을 핵의 중심인  $r=0$ 에서 Taylor급수로 전개하면

$$V(r) = V(0) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j \quad (23)$$

가 된다. 그리고 이것을 (22)식에 대입하여 전개하면

$$E = V(0) \int \rho(r) dr + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(r) r_i dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 \int \rho(r) r_i r_j dr + \dots \quad (24)$$

가 된다. 여기서  $r_i$ 는  $\mathbf{r}$ 의 x, y, z축 방향의 직교성분을 나타낸다.

(24)식에서 첫째 항은 핵을 점전하로 고려할 때 주위 전하들과의 상호작용하므로써 에너지 변화에는 영향을 주지 않으며, 둘째 항은 핵의 전기 이중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용을 나타내고, 셋째 항은 핵의 사중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 핵은 parity 보존에 의해 이중극자 모멘트를 갖지 않으므로 둘째 항은 사라지고 셋째 항만 남게된다. 따라서 좌표축이  $i=j$ 일 때

$\partial^2 V / \partial r_i^2 \neq 0$ 가 되도록 하고,  $i \neq j$ 인 경우에  $\partial^2 V / \partial r_i \partial r_j = 0$ 가 되는 방향으로 택하여 셋째 항만을 다시 표현하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \int \rho(r) r_i^2 dr = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dr + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) \int \rho(r) r^2 dr \quad (25)$$

이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) = -4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (26)$$

을 (25)식에 대입하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr + \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dr \quad (27)$$

가 된다. 여기서 첫째 항은 사중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용에 해당하고, 둘째 항은 이성질체 이동을 나타낸다. 여기서

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 = V_{xx}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = V_{yy}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = V_{zz} \text{ 로 표현되고, 이것을}$$

$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  로 가정하면, 최대 전기장 기울기  $V_{zz}(=eq)$ 와 전기장 기울기의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수  $\eta$ 는

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (28)$$

로 표현할 수 있다. 이때  $\eta$ 는 0~1의 범위에 존재한다. 여기서  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ 가 성립하여 전기장 기울기가 대칭성을 이루면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr = \frac{1}{4} V_{zz} \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr \quad (29)$$

가 된다. 또한 핵의 스핀 양자수  $I$ 와 자기 양자수  $m_I$ 을 이용하면

$$\int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (30)$$

이 된다. 따라서 사중극자 상호작용 에너지는 (30)식을 (29)식에 대입한 것으로써

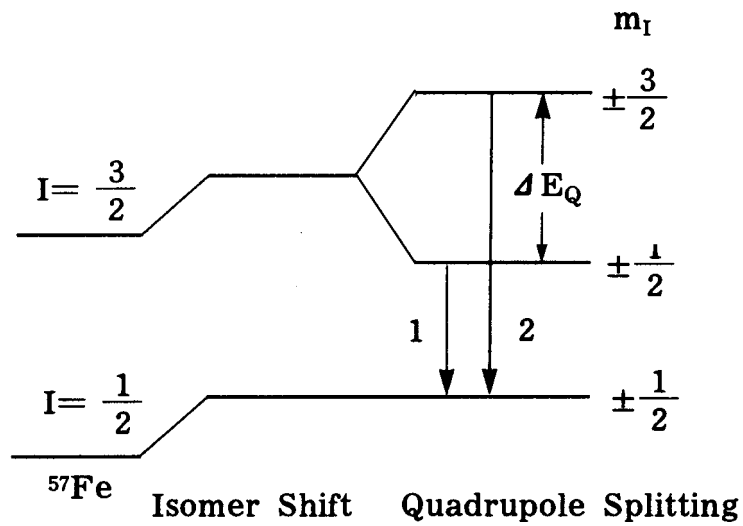
$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (31)$$

가 된다. 그러나  $V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$ 인 경우에는 비대칭 매개변수  $\eta$ 가 작용하여 사중극자 상호작용 에너지는

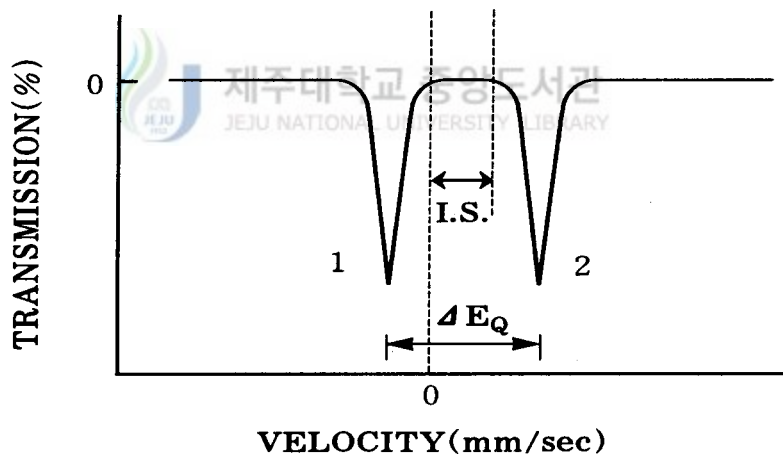
$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (32)$$

로 표현된다.

이와 같은 사중극자 상호작용이  $^{57}\text{Fe}$  핵에 작용할 경우에는 Fig. 2-2에서와 같이 나타난다.  $^{57}\text{Fe}$ 의 1차 여기 상태는 스핀 양자수가 3/2로써 사중극자 상호작용 에너지에 의해 자기 양자수가  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ 인 두 개의 준위로 분열되고 스핀 1/2인 기저 상태는 전기 사중극자 모멘트가 없기 때문에 분리되지 않는다. 이때 사중극자 상호작용에



(a)



(b)

Fig. 2-2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I=3/2$  in excited state(<sup>57</sup>Fe).

(a)  $I=3/2$  level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction.

(b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.



의한 두 준위의 에너지 이동치 차이는

$$\Delta E_Q = \frac{e V_{zz}}{2} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (33)$$

가 되며, 이것을 사중극자 분열이라 한다.

## 5. 초미세 자기장 분열(magnetic hyperfine splitting)

원자핵의 자기 이중극자 모멘트  $\mu$ 는 원자핵의 초미세 자기장  $H$ 와 상호작용에 의한 Zeeman효과를 야기시켜 에너지 준위를 분열시킨다. 이때 상호작용 Hamiltonian  $H_m$ 은

$$H_m = -\mu \cdot H = -g_N \mu_B I \cdot H \quad (34)$$

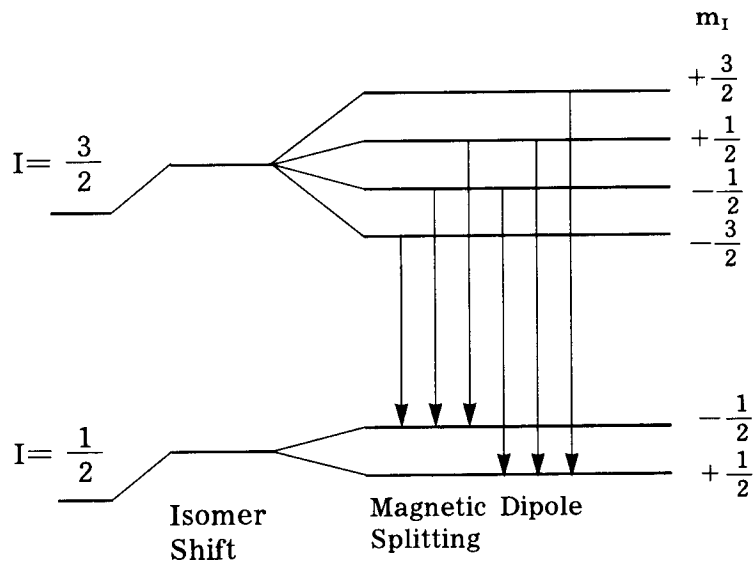
가 되며, 여기서  $g_N$ 은 핵의 Lande분열인자이다.  $^{57}\text{Fe}$ 의 경우 여기 상태의  $g_e$ 는  $-0.033$ 이고, 기저 상태의  $g_g$ 는  $0.1808$ 이다. 또한  $\mu_B$ 은 핵의 Bohr마그네톤이며 그 값은  $5.049 \times 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ 이다.

따라서 스핀 양자수가  $I$ 인 원자핵은 (34)식의 섭동에 의해  $2I + 1$ 개의 부준위로 분열되며, 각 부준위의 에너지 고유치는

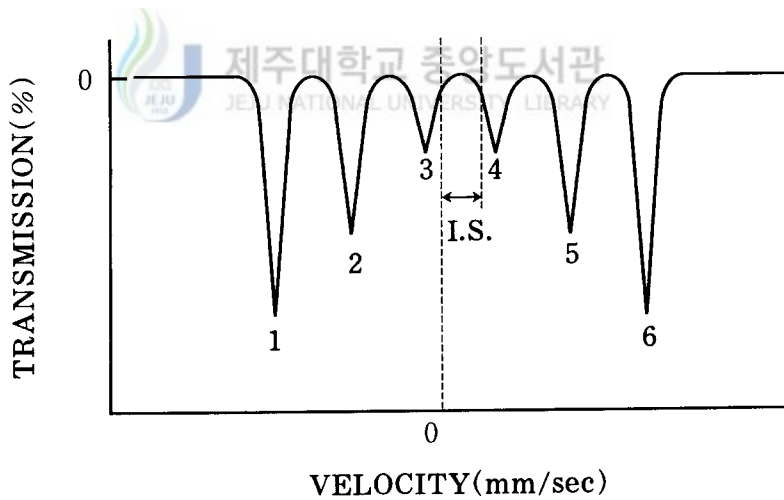
$$E_{m_I} = -g_N \mu_B H m_I \quad (35)$$

가 되고,  $m_I$ 는 자기 양자수로써  $-I \leq m_I \leq I$ 를 만족하는 정수값을 가진다.

이와 같은 이론을  $^{57}\text{Fe}$ 에 적용시키게 되면 Fig. 2-3 a)처럼 1차 들뜬 상태( $I=3/2$ )는 4개의 부준위로 분열되고 바닥 상태( $I=1/2$ )는 2개의 부준위로 분열된다. 이때  $\nu$ 선 방출 전이는 선택률  $\Delta m = 0, \pm 1$ 을 만족하는 6개만이 가능하여 Fig. 2-3 b)와 같은 6개의 공명흡수선을 나타내게 된다. 이 때 허용되는 전이에 대한 상대적인 확률은  $\gamma$ 선 전과 방향과 자기장 방향 사이의 각에 따라 달라지며 다결정 또는 분말시료의 경우  $\gamma$ 선 에너지의 세기는 3:2:1:1:2:3의 평균값으로 나타난다. 이것은 순수한 자기 이중극자 모멘트에 의한 상호작용만을 고려한 것이다.



(a)



(b)

Fig. 2-3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin  $I = \frac{3}{2}$  and  $I = \frac{1}{2}$  state.

- (a) The nuclear energy levels by magnetic hyperfine splitting.
- (b) Mössbauer spectrum of magnetic hyperfine splitting.

핵에서의 초미세 자기장  $H$ 는

$$H = H_C + H_L + H_D \quad (36)$$

와 같이 세 가지 성분으로 구성된다. 첫째 항은 핵과 짝짓지 않은 s전자들 사이의 직접상호작용으로 Fermi접촉 상호작용을 나타내며

$$H_C = \frac{16\pi}{3} \mu \langle \Sigma (|\uparrow \varphi_s(0)|^2 - |\downarrow \varphi_s(0)|^2) \rangle \quad (37)$$

이다. 여기서  $|\uparrow \varphi_s(0)|^2, |\downarrow \varphi_s(0)|^2$ 는 각각 스핀이 상향, 하향일 때의 s전자 밀도이다. 두 번째 항은 전자의 궤도전류에 의해 생성되는 자기장이며

$$H_L = -2\mu \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle \quad (38)$$

이 된다. 여기서  $r$ 은 궤도 반경이고  $L$ 은 궤도 자기모멘트이다. 세 번째 항은 전자의 스핀으로 인한 이중극 장(dipole field)으로써

$$H_D = -2\mu \langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \rangle = \langle \frac{\vec{S}}{r^3} \rangle \quad (39)$$

이 된다. 여기서  $\vec{S}$ 는 텐서 벡터이고,  $\vec{r}$ 은 전자의 위치 벡터이다. 입방물질과 같은 스핀-궤도 결합이 없는 곳에서 이 항은 0이다. 위 세 요소의 기여도는 Mössbauer 원자의 전자 구조에 달려 있으나 일반적으로 Fermi접촉 상호작용의 기여도가 가장 크다. 실제의 물질에 있어서 순수한 자기 이중극자 상호작용만이 나타나는 경우는 거의 없기 때문에 측정하고자 하는 시료 내에 있는 핵의 에너지 상태는 전기 사중극자 및 자기 이중극자 상호작용이 동시에 일어나 서로 섭동의 관계를 이루게 된다.

이러한 일반적인 경우, 계 전체의 Hamiltonian  $H_m$ 은

$$H_m = H_Q + H_M \quad (40)$$

로 주어진다. 여기서  $H_Q, H_M$ 은 각각 전기 사중극자, 자기 이중극자에 대한 Hamiltonian이다.

$\eta=0$ ,  $1/2e^2qQ \ll g\mu_B H$  이면 (40)식의 에너지 고유값은 전기 사중극자의 영향을 자기 쌍극자 영향의 제 1차 섭동효과로 볼 수 있기 때문에 그 에너지 고유값은

$$E = -g\mu_n H + (-1)^{\frac{m_I+1/2}{2}} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (41)$$

이 되며, 이때  $\theta$ 는  $V_{zz}$ 방향과  $H$ 방향 사이의 각을 나타낸다. 이러한 경우의 전이 과정도 선택율을 만족하는 범위 안에서 가능하게 된다.

Mössbauer 스펙트럼상에서  $\Delta_{ij}$ 를  $i$ 번째,  $j$ 번째 흡수선 사이의 간격이라 하면

$$\Delta_{12} - \Delta_{56} = 1/2 e^2 q Q (3 \cos \theta - 1) \quad (42)$$

이 된다. 만약 (42)식에서  $1/2 e^2 q Q = 0$ 이 된다면  $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$  이면  $\Delta_{12} - \Delta_{56} = 0$ 이 된다. 그리고 이 값은 양 또는 음의 값을 가질 수 있는데, 양의 값을 가질 경우는  $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$ ,  $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때 보다 더 크게 나타나  $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 갖는 경우이고, 음의 값을 가질 경우는  $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$ ,  $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때보다 더 작게 나타나기 때문에  $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 가지는 경우에 해당되며 Mössbauer 스펙트럼상에 나타나게 된다.

한편 초미세 자기장 값은  $1/2 e^2 q Q$ 의 값을 모르더라도  $\Delta_{16}$ 으로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

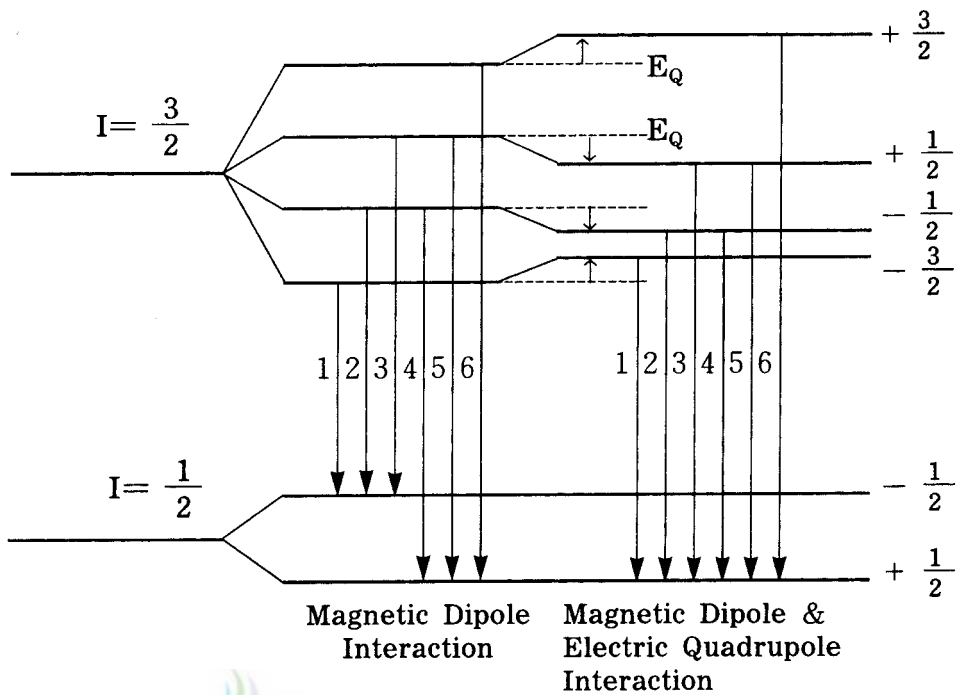
$$\Delta_{16} = (3|g_e| + g_n)\mu_B H \quad (43)$$

전기 사중극자 분열이 초미세 자기장에 대해 제1차 섭동항으로 간주될 때 Fig. 2-4처럼 사중극자 분열의 영향을 받아 에너지 준위가 이동하게 된다.

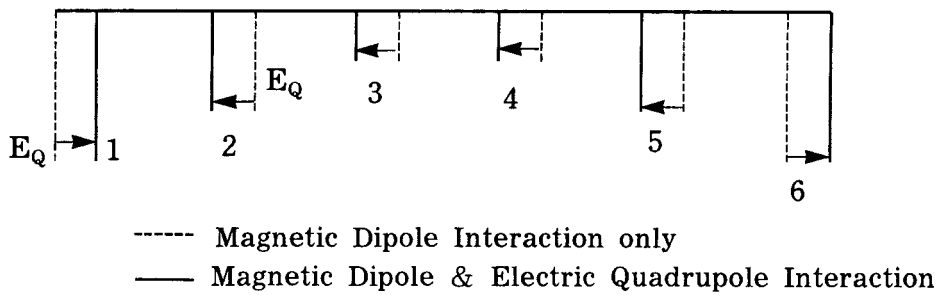
이 경우에도 마찬가지로 6개의 전이만이 가능하여 Fig. 2-4 b)에서 보는 바와 같이 공명흡수선의 위치가 사중극자 모멘트에 의한 상호작용 에너지  $E_Q$ 만큼 이동된 곳에서 나타난다.

이와 같이 초미세 자기장 분열을 일으키는 핵의 Zeeman 효과는 핵의 내부자장에 의하며, 핵의 내부자장은 다음과 같다.

$$H = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \sum (|\uparrow \Psi_s(0)|^2 - |\downarrow \Psi_s(0)|^2) - 2\beta \langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle - \mu_B \langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \rangle \quad (44)$$




 제주대학교 중앙도서관  
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



(b)

Fig. 2-4. The nuclear energy levels and absorption peak position by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.

$L$ 은 궤도 운동량이다. 위 식의 첫째 항은 짝을 이루지 않은 s전자에 의한 Fermi접촉 상호작용이며, 둘째 항은 자기 궤도 운동량인 전자의 궤도전류에 의한 자기장이고, 셋째 항은 전자의 스핀 각 운동량에 의한 이중극자 상호작용이다.

## 6. ferrite의 자기적 성질

$M^{2+}Fe_2O_4$ 의 분자식으로 표현되는 ferrite에서는 Fig. 2-5에 보인바와 같이 양이온이 각각 8개의 사면체 자리와 16개의 팔면체 자리를 가지며, 각 자리에는  $Fe^{3+}$ 이온이 분포되어 있다. 이때 각 자리에 분포되어 있는  $Fe^{3+}$ 이온의 비를 사면체 자리 : 팔면체 자리 =  $a : b$ 라 하면,  $a=0$ ,  $b=1$ 인 경우에는 정상 spinel이고  $a=b=0.5$ 인 경우에는 역 spinel이다. 또한  $M^{2+}$ 이온도 각 자리를 점유하므로 ferrite내의 금속 양이온들의 분포에 따라  $(Fe^{3+}M^{2+}_{1-2a})^A[Fe^{3+}_{2b}M^{2+}_{2-2b}]^BO^2_{-4}$ 로 표현할 수 있다. 여기서 각 자리에 존재하는 한 개의 자성 이온이 자화에 미치는 크기를 각각  $m_A$ ,  $m_B$ 라 하면, 각 자리에서의 자화는

$$M_A = N(2a)m_A \quad (45)$$

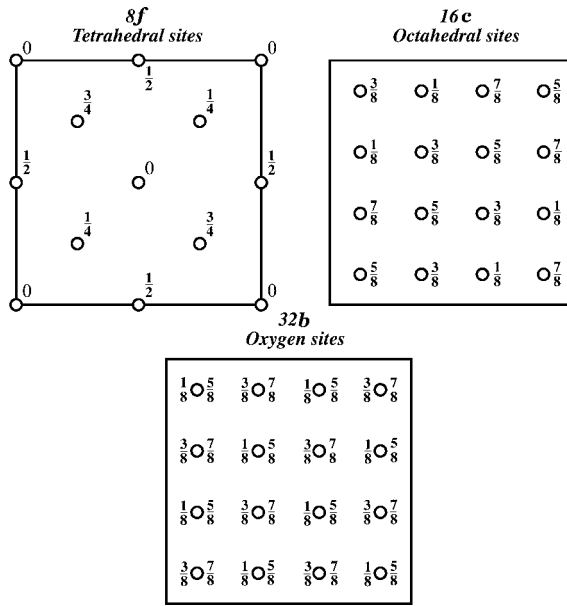
$$M_B = N(2b)m_B \quad (46)$$

가 된다. 여기서  $N$ 은 단위 체적당 ferrite 분자의 수이다.

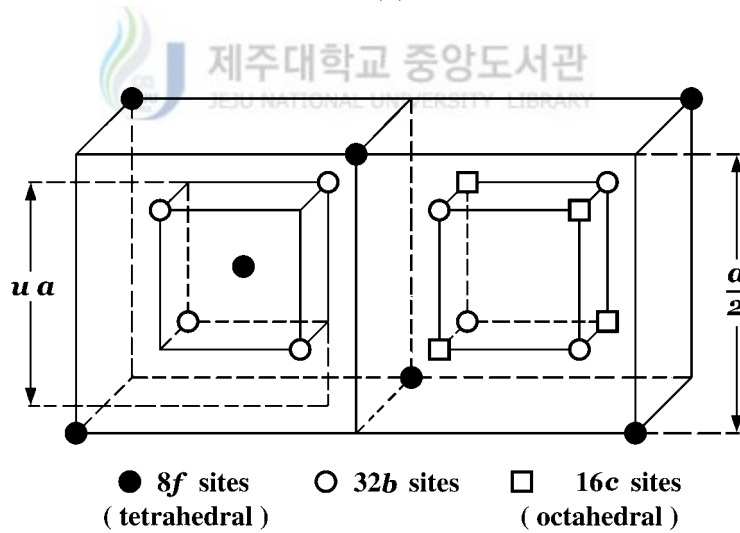
특히  $M^{2+}$ 가 두 종류(자성 이온과 비자성 이온)로 이루어진 혼합형 ferrite는 AB와 BB supertransferred hyperfine field(STHF)가 작용하게 되며,  $M_x^{2+}M'_{1-x}^{2+}Fe_2O_4$  ( $M^{2+}$ : 비자성 이온,  $M'^{2+}$ : 자성 이온)로 표현할 경우 각 자리에서의 초미세 자기장 근사식은

$$\begin{aligned} \langle H_{hf}(x) \rangle_A &= H_{0A} + \sum_{n=0}^{12} \eta_{AB}(n, x) \Lambda_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ \langle H_{hf}(x) \rangle_B &= H_{0B} + \sum_{n=0}^6 \eta_{BA}(n, x) \Lambda_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ &\quad - \sum_{n=0}^3 \eta_{BB}(n, x) \Lambda_{BB}(n) [1 + g_n(\theta_{BB})] \end{aligned} \quad (47)$$

으로 표현된다. 여기서  $H_{0A}$  와  $H_{0B}$ 는 STHF가 존재하지 않을 경우 각 자리의 초미세 자기장이고,  $\Lambda_{AB}(n)$  와  $\Lambda_{BB}(n)$ 은 각각 AB와 BB의 STHF의 크기이다.



(a)



(b)

Fig. 2-5. Spinel structure.

(a) Projection of the spinel ionic position on to a cube face.

(b) Two octans spinel unit cell.

또한  $f_n(\theta_{AB})$  와  $g_n(\theta_{BB})$ 는 두 자리에 존재하는  $Fe^{3+}$ 이온에 대해 스핀 사이의 각에 따른 STHF의 크기를 나타내는 함수이다.  $\eta_{AB}(n, x)$ 는 사면체 자리의  $Fe^{3+}$ 이온 주위에  $n$ 개의 팔면체 자리  $Fe^{3+}$ 이온이 존재할 확률로써

$$\eta_{AB}(n, x) = \binom{12}{n} (1+x)^n (1-x)^{12-n} \quad (48)$$

로 주어진다.  $\eta_{BA}(n, x)$ 는 팔면체 자리의  $Fe^{3+}$ 이온 주위에  $n$ 개의 사면체 자리  $Fe^{3+}$ 이온이 존재할 확률로써

$$\eta_{BA}(n, x) = \binom{6}{n} (1-x)^n x^{6-n} \quad (49)$$

으로 나타내며,  $\eta_{BB}(n, x)$ 는 팔면체 자리의  $Fe^{3+}$ 이온 주위에  $n$ 개의 팔면체 자리  $Fe^{3+}$ 이온이 존재할 확률로써

$$\eta_{BB}(n, x) = \binom{3}{n} (1+x)^n (1-x)^{3-n} \quad (50)$$

으로 주어진다.



## 7. x선 회절

결정구조가 알려져 있지 않은 미지의 시료에서 임의의 두 개의 x선에 대한 위상각이 같아질 조건은

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (51)$$

이다. 여기서  $n$ 은 반사계수이며, 이 값은 인접한 면들에 의해 산란된 두 개의 x선 사이의 경로차에 해당되고 입사하는 x선의 파장의 수와 같은 양이다.  $d$ 은 인접해 있는 동종의 면 사이 거리이고,  $\theta$ 는 임의의 결정면과 수직의 방향으로부터 입사하는 x선 사이의 각도이다. 이 경우 고정된  $\lambda$ ,  $d$ 에 의해 회절이 일어나는  $n = 1, 2, 3...$ 들에 대응되는 여러 개의 입사각  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ 들이 나타난다. 또한 회절실험에서 측정되는 회절각  $2\theta$ 는 회절되는 x선과 투과되는 x선 사이의 각이다. 위의 식을 다시 적으면



$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1 \quad (52)$$

이므로  $n\lambda < 2d$  인 관계를 만족한다.

회절에 있어  $n$ 이 가질 수 있는 가장 작은 값은 1이므로 임의의 관측된  $2\theta$ 각에서 회절이 일어날 조건은 다음과 같다.

$$\lambda < 2d \quad (53)$$

이때  $d=d'/n$ 라고 하면,  $n$ 차수 반사를 갖는 임의의 두 면은  $(nh, nk, nl)$ 면에서의 1차 반사로 간주되어지며, Bragg 법칙은 다음과 같이 쓰여진다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (54)$$

그리고 입방 구조에 대한 격자면  $(h, k, l)$  과 격자상수  $a$ , 그리고 격자면 간의 거리  $d$ 의 관계는

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad (55)$$

이다. (54)식을 (55)식에 대입하여 정리하면,

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2+k^2+l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (56)$$

가 된다. 여기서  $s=h^2+k^2+l^2$ 이고  $\lambda^2/4a^2$ 은 x선 회절상 중 한 개의 peak에 대한 상수이다. 따라서 식(56)로 부터 격자상수  $a$ 는

$$a = \frac{\lambda}{2\sin \theta} (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (57)$$

로 정의된다.

## 8. Mössbauer spectrum의 computer fitting

준강자성을 나타내는 ferrite 물질에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 두 개의 6조선을

가진 Zeeman 분열 스펙트럼의 중첩으로 구성되어 있으며 이것을 분석하기 위해 두 조의 6개씩 Lorentzian선형으로 잡은 다음 최소 자승법 컴퓨터 프로그램에 의하여 계산하였다. 이때 전기 사중극자 상호작용이 초미세 자기 상호작용에 비하여 상당히 적을 때인 경우를 고려하였다.

6조선 개개의 선형에서 Doppler속도  $v$ 에 대응되는 6조선의  $i$ 번째 peak에 계수 되는 count수  $N(v)$ 을 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$N(v) = N(\infty) - \sum_{i=1}^6 A^i \left( \frac{v - v_0^i}{\Gamma_{\text{exp}}^i / 2} \right) \quad (58)$$

여기서  $N(\infty)$ 는 baseline의 높이이며,  $A^i$ ,  $v_0^i$ ,  $\Gamma_{\text{exp}}^i$ 는 각각  $i$ 번째 peak의 강도, 위치, 선포이다. 이제 (58)식으로 표현되는 식은 baseline, 강도, 위치, 선포를 매개변수로 하는 global 인자  $p$ 를 적당하게 선택하여 다음 식을 최소로 하는 최소 자승법을 이용하여 측정된 스펙트럼과 맞춘다.

$$x^2 = \sum_{k=k_{\min}}^{k_{\max}} W_k [y(k) - N(k, p)]^2 \quad (59)$$

여기서  $y(k)$ 는  $k$ 번째 channel에 계수되는 data수이고,  $N(k, p)$ 는  $k$ 번째 channel에 대응되는 속도  $v(k)$ 에서 (58)식에 대한 값이다. 그리고  $W_k$ 는  $y(k)$ 값의 변화량의 역수로서 weighting 인자라고 한다.

이러한 조건하에서 Mössbauer 스펙트럼의 분석은 다음 식들을 이용하여 각각의 구하고자하는 값들을 계산하였다.

$$\begin{aligned} v_0^1 &= \delta + \Delta E_Q + 1/2(3g_e + g_g)\mu_B H \\ v_0^2 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_e + g_g)\mu_B H \\ v_0^3 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_g - g_e)\mu_B H \\ v_0^4 &= \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_g - g_e)\mu_B H \\ v_0^5 &= \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_e + g_g)\mu_B H \\ v_0^6 &= \delta + \Delta E_Q - 1/2(3g_e + g_g)\mu_B H \end{aligned} \quad (60)$$

본 실험에서는 스펙트럼의 모양에 따라 Zeeman분열을 보이는 스펙트럼, 완화 현상을 보이는 스펙트럼, 사중극자 분열 스펙트럼으로 구분하여 fitting하였다. 먼저

Zeeman분열을 보이는 스펙트럼은 사면체 자리와 팔면체 자리의 두 가지 6조선의 중첩 스펙트럼이므로 강도비를  $v_0^1 = v_0^6$ ,  $v_0^2 = v_0^5$ ,  $v_0^3 = v_0^4$ 로 정하였으며 동일 선폭으로 둔 다음 아래와 같은 식으로부터 각각의 peak 위치를 구하였다.

$$I.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^2 + v_0^5 + v_0^6)}{2}, \quad Q.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^6 - v_0^2 - v_0^5)}{2} \quad (61)$$

$$H.F. = \frac{(v_0^6 - v_0^1)}{c(3g_g + g_e)}$$

한편, 완화 현상을 나타내는 스펙트럼은 분석법이 정립되어 있지 않으므로 전체 공명흡수면적만을 구하였고, 상자성을 나타내는 스펙트럼은 아래의 식을 이용하여 각 peak의 위치를 구하였다.

$$I.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^2)}{2}, \quad Q.S. = v_0^2 - v_0^1 \quad (62)$$

### Ⅲ. 실험

#### 1. 시료제작

본 실험에서는 일본 Hayashi Pure사의  $\text{Fe}_2\text{O}_3(99\%)$ 와 일본 Junsei사의 고순도  $\text{CdO}$ ,  $\text{MgO}$ , 그리고 Wako Pure사의 고순도  $\text{Al}_2\text{O}_3$  사용하여 3가의 Fe이온을 Al로 1:1 대치된  $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{FeAlO}_4$  ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는  $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{FeAlO}_4$ 에서  $x$ 를 0.0에서 1.0까지 0.1간격으로 변화시켰으며, 각 시약은  $10^{-4}\text{g}$ 까지 측정할 수 있는 digital 천칭을 사용하여  $10^{-3}\text{g}$ 까지 정확히 평량하였다. 평량한 시약들은 막자사발을 이용하여 혼합이 잘 이루어지도록 에탄올을 첨가하면서 장시간 충분히 혼합하였고 자연 건조시켜 에탄올을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료들은 연소 boat에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 전기로 내에서 공기분위기로 소결시켰다. 이때,  $\text{CdO}$ 는  $650^\circ\text{C}$  근처에서 증발율이 높으므로  $600^\circ\text{C}$ 에서 5시간 1차 소결하였고  $1100^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 2차 소결한 후 서서히 자연냉각 시켰다. 소결된 시료들은 다시 막자사발을 이용하여 골고루 섞은 후 분말로 만들어  $x$ 선 회절상과 Mössbauer 스펙트럼 및 VSM 측정용 시료로 사용하였다. Mössbauer 스펙트럼 측정시 각 시료마다 Fe이온의 함량을 같도록 하여 분말 ferrite와 Boron nitride(99%, Aldrich사) 분말을 혼합하여 직경 21mm, 두께 1mm의 pellet형으로 만들어 사용하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에 사용된 x선 회절기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 model No. 2200이었다. 제조된 각 시료의 회절선을 측정하기 위해 이용한 x선원은  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.5425\text{\AA}$ )이었다. x선 회절 측정은  $2\theta$ 의 범위가  $10^\circ \sim 90^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속 전압은 30kV이었고 x선의 scan speed는 0.01도/분으로 하였다.

Mössbauer 분광기는 미국 Austin사의 s-600모델이 사용되었으며 실험장치의 개략도는 Fig. 3-1와 같다.

먼저 controller에서 나오는 6Hz의 flyback mode의 전기적 신호가 분광계에서 작동되면 분광계는 조정된 Doppler속도에 맞는 전기적 신호로 선형 구동 motor (K3)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 구동 motor의 진동자끝에 부착된  $\text{Co}^{57}$  source에서 방출되는  $\nu$ 선원은 Doppler효과에 의하여  $(\pm v/c)E_\nu$ 의 Doppler 에너지를 얻게 된다. Doppler 에너지를 얻은  $\nu$ 선은 흡수체를 통과한 후 검출기 내부의 Kr-CO<sub>2</sub>기체를 이온화시키고, 1800 V의 고전압을 걸어준 검출기에서 전기적 신호로 바뀐다. 신호는 애벌증폭기(CSP-400A)와 선형 증폭기에 의해 증폭된 후 선형 gate(LG-200A)에서 14.4 keV에 해당되는 에너지만 통과시켜 controller의 channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다. 이때 사용한  $\nu$ 선원은 Dupont사 제품으로 6  $\mu\text{m}$  두께의 rhodium에 전착시킨 10 mCi  $\text{Co}^{57}$  동위원소이다.

측정할 때  $\nu$ 선원과 검출기사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 16$  mm/sec가 되도록 조절하였다. 저온실험에서는 ADP사의 모델이 사용되었고, 측정시 진공도는  $10^{-5}$ Torr로 유지하였다.

VSM장치는 미국 Lake Shore사에서 제작한 7300모델로써 최대 인가 자장은 1.5 T이었다. 표준설치를 따랐을 경우 noise는  $5 \times 10^{-6} \text{emu}$ 이었으며 stability는  $\pm 0.05\%$ , reproducibility는  $\pm 0.15\%$ (full scale)이었다. VSM 실험시 진동수는 82Hz, 진동폭은 1~2 mm였으며 자극간격은 5.08 mm이었다. 고온장치는 미국 Lake Shore사에서 제작한 73404모델이며 상온에서 800K사이까지  $10^{-5}$ Torr의 진공분위기에서 측정하였다.

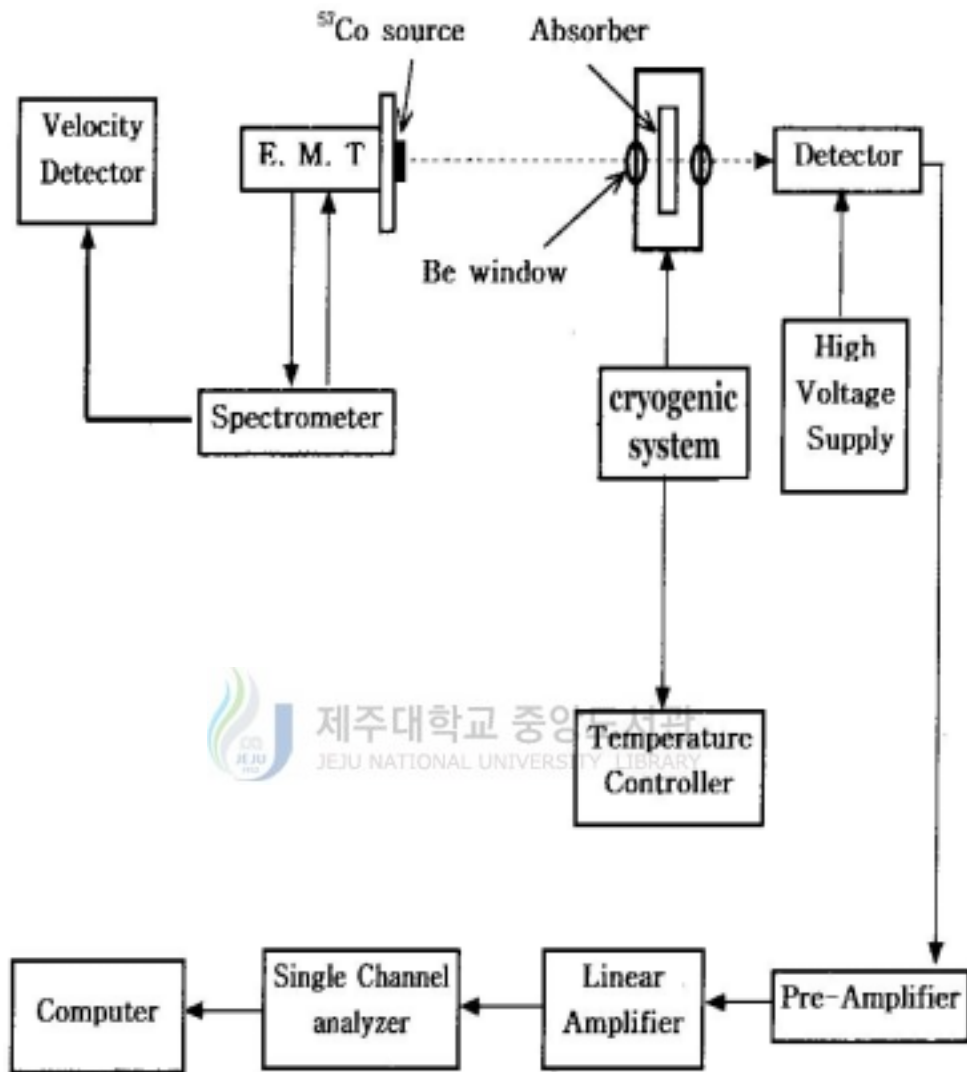


Fig. 3-1. Block diagram of Mössbauer spectrometer system

## IV. 결과 및 논의

### 1. x선 회절

본 실험에서 제작한  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 x선 회절을 상온에서 측정한 결과 Fig.4-1에 나타난 바와 같이 모든 시료는 면심입방을 가지는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다. x가 0.0인 시료는 (111), (220), (311), (400), (511), (440)면에 의한 x선 회절 peak를 나타내며, 이는  $MgFe_2O_4$ 에 대한 JCPDS card와 비교하여 거의 일치하였다. x가 1.0인 시료에서 (220), (311), (511), (440), (731)면에 의한 회절 peak를 나타내었으며,  $CdFe_2O_4$ 에 대한 JCPDS card와 거의 일치함을 알 수 있었다. x가 0.0인 시료에서 나타나던 (111)면에 의한 회절선 세기가 x값이 증가함에 따라 사라지는 반면 (220)면에 의한 회절선 세기는 x값이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보아 spinel구조가 x값에 따라 잘 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. Table 1은 x선 회절에 대한 parameter를 나타낸 것이다. 여기서 격자상수는 x선 회절로부터 찾아낸  $2\theta$ , d, h, k, l 값을 이용하여 Nelson-Riley의 외삽함수로  $\cos^2\theta = 0$ 이 되도록 최소 자승법으로 계산하여 구하였고 이로부터 구한 격자상수 값은  $8.327\text{\AA} \sim 8.776\text{\AA}$ 이었다.  $MgFe_2O_4$ 의 격자상수값이  $8.360\text{\AA}$  정도인데,  $x=0.0$ 은  $8.327\text{\AA}$  정도로 값이 거의 일치함을 보이고 있다. Fig. 4-2에 나타난 바와 같이 x값에 따른 격자상수의 변화는 x값이 증가함에 따라 조금씩 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 이온반경이 큰  $Cd^{2+}$ 이온에 따라  $Mg^{2+}$ 이온에 대치됨에 따라 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

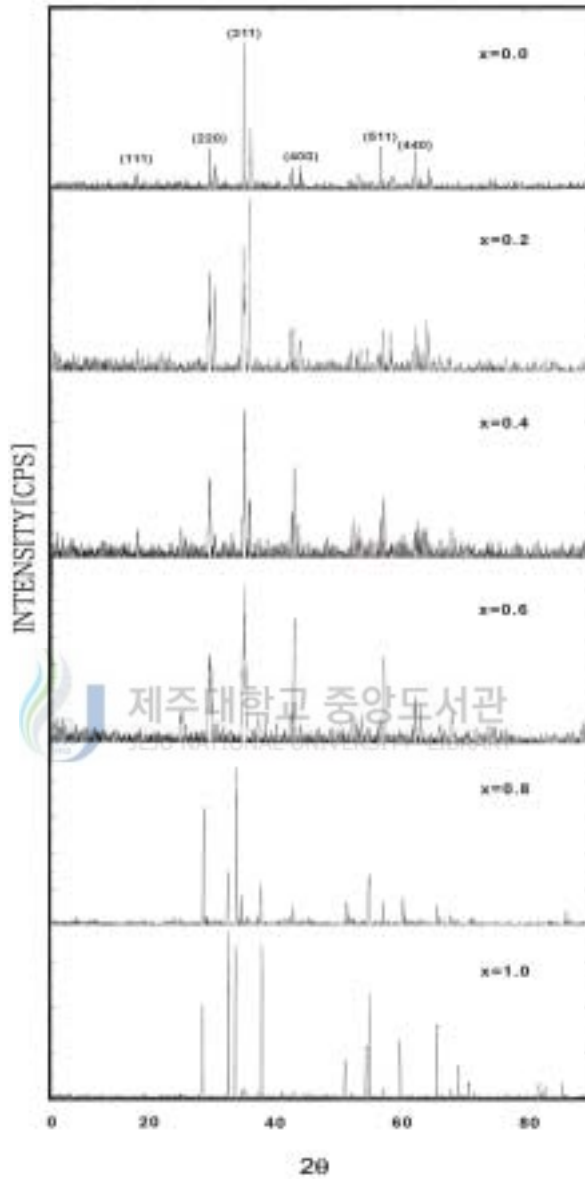


Fig.4-1. The x-ray diffraction patterns of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 300K.



Table 1. (a) Data of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  for x-ray diffractometry(x=0.0, 0.2, 0.4).

$MgFeAlO_4$				$Mg_{0.8}Cd_{0.2}FeAlO_4$				$Mg_{0.6}Cd_{0.4}FeAlO_4$			
$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl	$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl	$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl
18.830	4.7088	12	111	18.850	4.7038	13	111	18.740	4.7312	20	111
30.100	2.9665	29	220	30.060	2.9703	57	220	30.130	2.9636	55	220
35.500	2.5266	100	311	36.460	2.4623	100	311	35.490	2.5273	100	311
44.540	2.0326	17	400	43.400	2.0833	26	400	43.380	2.0842	62	400
57.020	1.6138	28	511	58.660	1.5725	24	511	57.550	1.6002	39	511
62.670	1.4812	26	440	64.430	1.4449	31	440	-	-	-	-

Table 1. (b) Data of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  for x-ray diffractometry(x=0.6, 0.8, 1.0).

$Mg_{0.4}Cd_{0.6}FeAlO_4$				$Mg_{0.2}Cd_{0.8}FeAlO_4$				$CdFeAlO_4$			
$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl	$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl	$2\theta$	d(Å)	I / I <sub>0</sub>	hkl
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29.980	2.9781	53	220	34.350	2.9781	53	220	28.980	3.0785	55	220
35.450	2.5301	100	311	38.270	2.5301	100	311	34.120	2.6256	90	311
43.360	2.0851	77	400	-	-	-	-	-	-	-	-
57.570	1.5997	52	511	55.250	2.0851	77	511	55.280	1.6604	62	511
62.500	1.4848	30	440	60.620	1.5997	52	440	60.080	1.5387	34	440

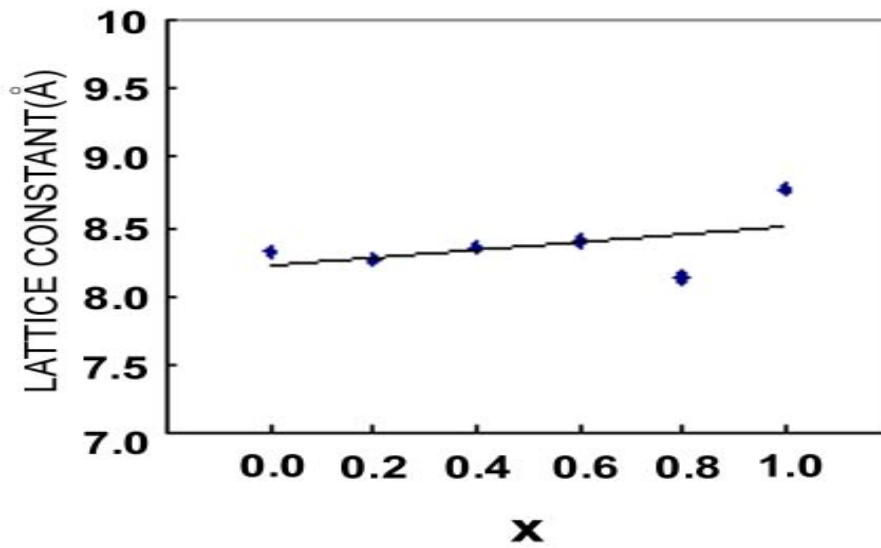


Fig.4-2 . The variation of lattice constants for  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  as a function of x.

## 2. 조성비에 따른 Mössbauer 스펙트럼

조성비에 따라 80 K와 300 K에서 측정된  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ferrite에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 4-3과 Fig. 4-4에 보인 바와 같다. 그림에서 점들로 표시된 것은 실험 data이며 실선은 computer를 이용하여 구한 fitting line이다. 또한 A와 B로 표시한 위치는 각각 Fe에 의한 사면체 자리와 팔면체 자리의 위치를 표시한 것이다. Fig. 4-3에서 보는 바와 같이 80 K에서의 Mössbauer 스펙트럼은  $x = 0.0$ 에서 0.6까지 두 쌍의 초미세 자기장 분열에 의한 공명흡수선과 한 쌍의 사중극자 분열에 의한 공명흡수선이 중첩되어 나타났다. 그리고  $x = 0.7$ 에서는 완화된 형태의 사중극자 분열에 의한 공명흡수선이 나타나고,  $x = 0.8$ 과 0.9에서 비대칭 사중극자 분열에 의한 공명흡수선을 보이다가  $x = 1.0$ 이 되면 비대칭성이 사라지는 것을 알 수 있다. Fig. 4-4에서 나타난 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼은  $x = 0.0$ 과 0.1에서 두 쌍의 초미세 자기장 분열에 의한 공명흡수선과 한 쌍의 사중극자 분열에 의한 공명흡수선을 나타내고 있다.  $x = 0.3$ 에서  $x = 0.6$ 까지 완화된 형태의 공명흡수선을 보이다가  $x = 0.7$ 에서부터 사중극자 분열에 의한 공명흡수선만 나타나게 됨을 알 수 있다. 이러한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x선 회절 실험의 결과와도 잘 일치됨을 확인할 수 있다.  $x = 0.0$ 인 시료는  $MgFeAlO_4$ 의 구조와 유사하며  $x = 1.0$ 인 시료는  $CdFeAlO_4$ 의 구조와 유사함을 알 수 있었다. 80K에서 측정된  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 에 대한 Mössbauer 스펙트럼은  $0.0 \leq x \leq 0.6$ 인 시료인 경우 사면체 자리와 팔면체 자리로 나뉜 스펙트럼에서 사면체 자리와 팔면체 자리의 공명흡수 면적비를 구하여 금속양이온에 분포에 대한 구조식을 결정하였고, 이에 대한 양이온 분포식과 공명흡수 면적비를 Table 2에 나타내었다.

일반적으로  $Cd^{2+}$ 이온은 사면체 자리를 강하게 선호하고  $Mg^{2+}$ 이온  $Fe^{3+}$ 이온과 또한  $Al^{3+}$ 이온은 팔면체 자리를 선호하는 것으로 알려져 있다.

Mg-ferrite의 경우  $Mg^{2+}$ 이온은 열처리 과정에서 빠른 속도로 냉각하게 되면 일부분은 사면체 자리를 차지하게 되지만 서서히 냉각하면 팔면체 자리를 차지하는 것으로 알려져 있다 (Alex,1990). 본 실험에서는 열처리 후 천천히 냉각하였으므로  $Mg^{2+}$  이온이 모두 팔면체 자리를 차지한 것으로 본다.

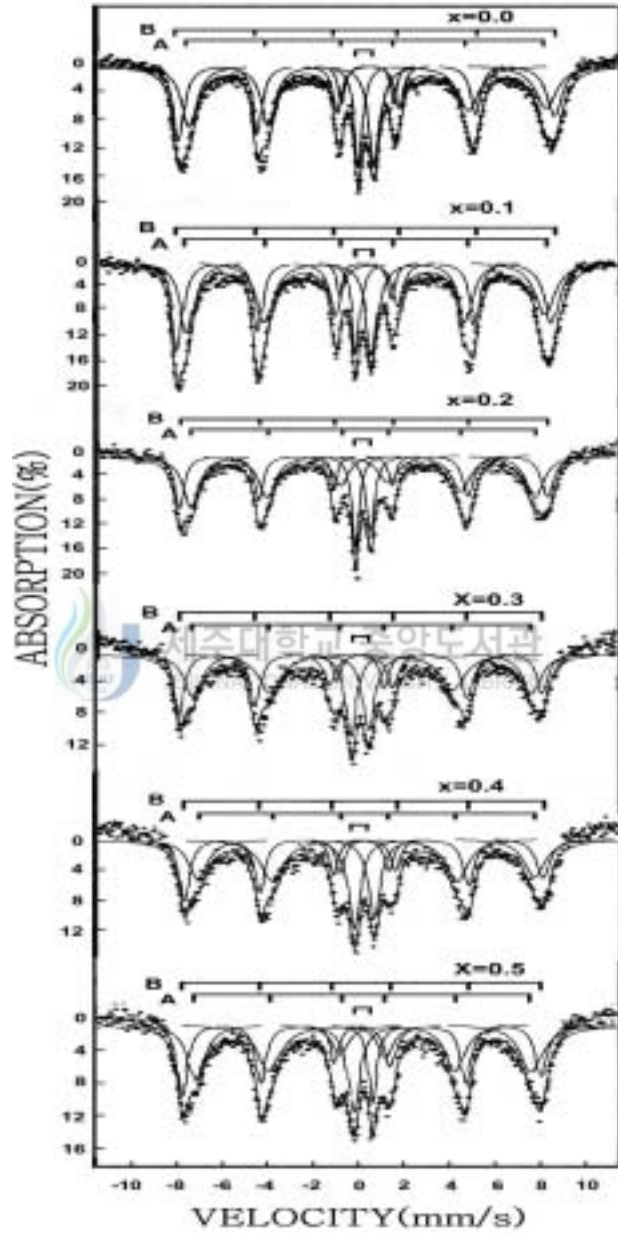


Fig.4-3.(a) The Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) at  $80\text{K}$ .

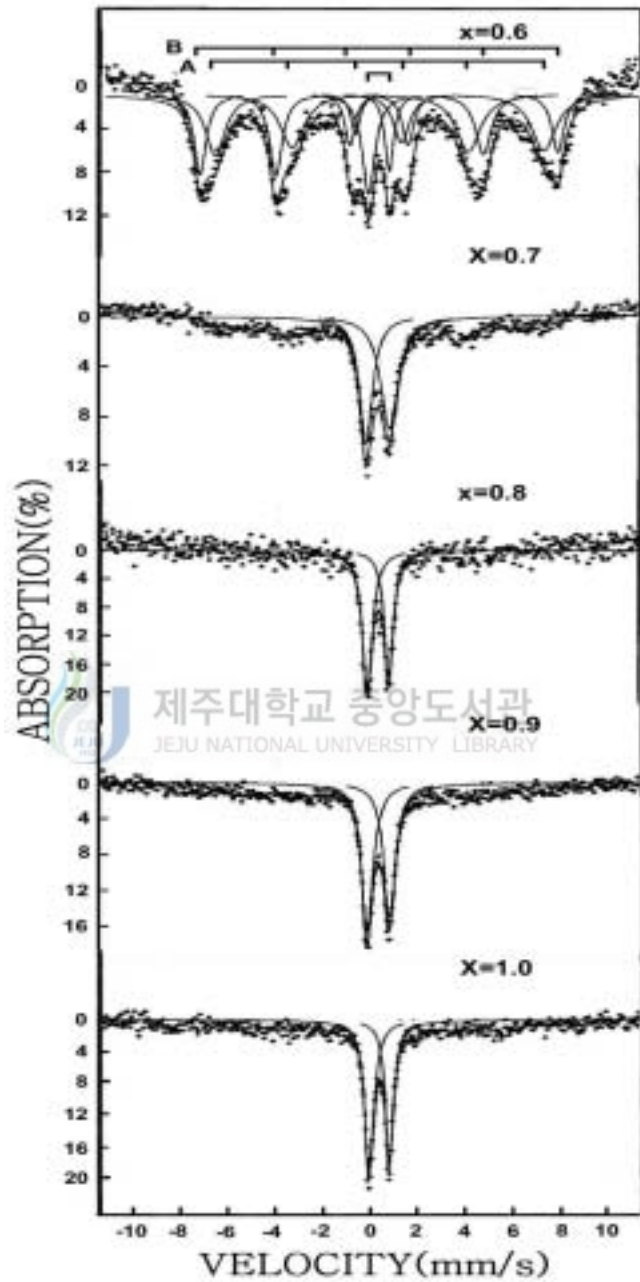


Fig. 4-3.(b) The Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ) at 80K.

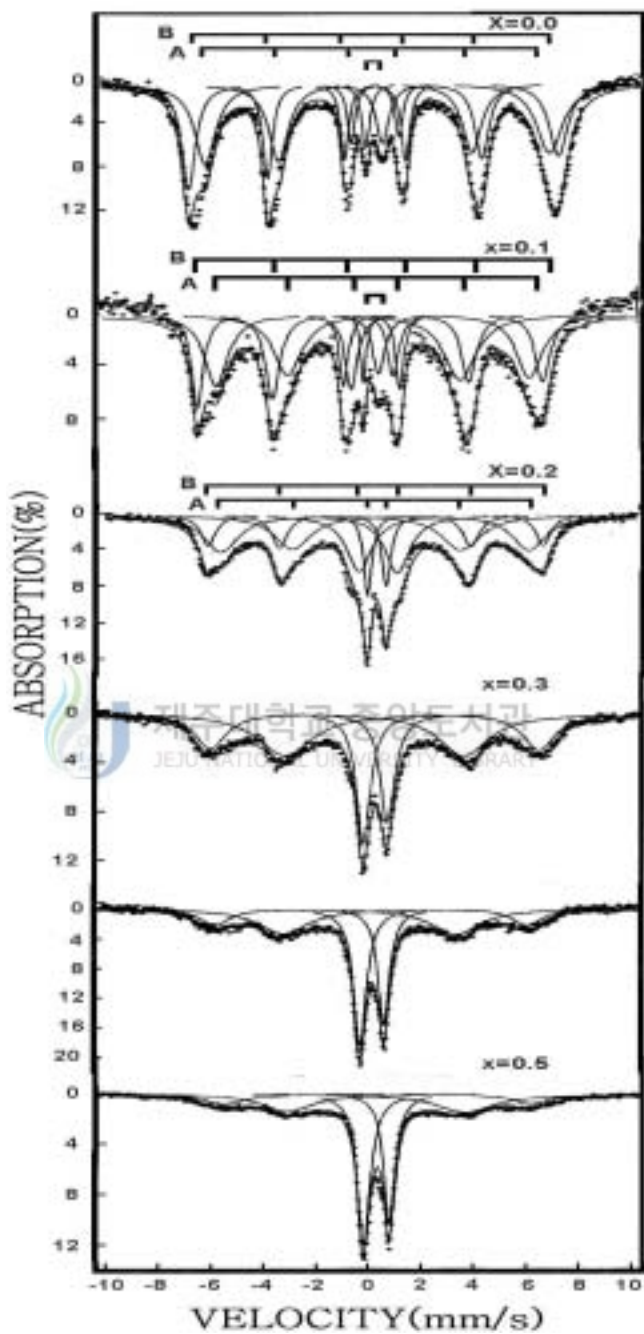


Fig. 4-4. (a) The Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) at 300K.

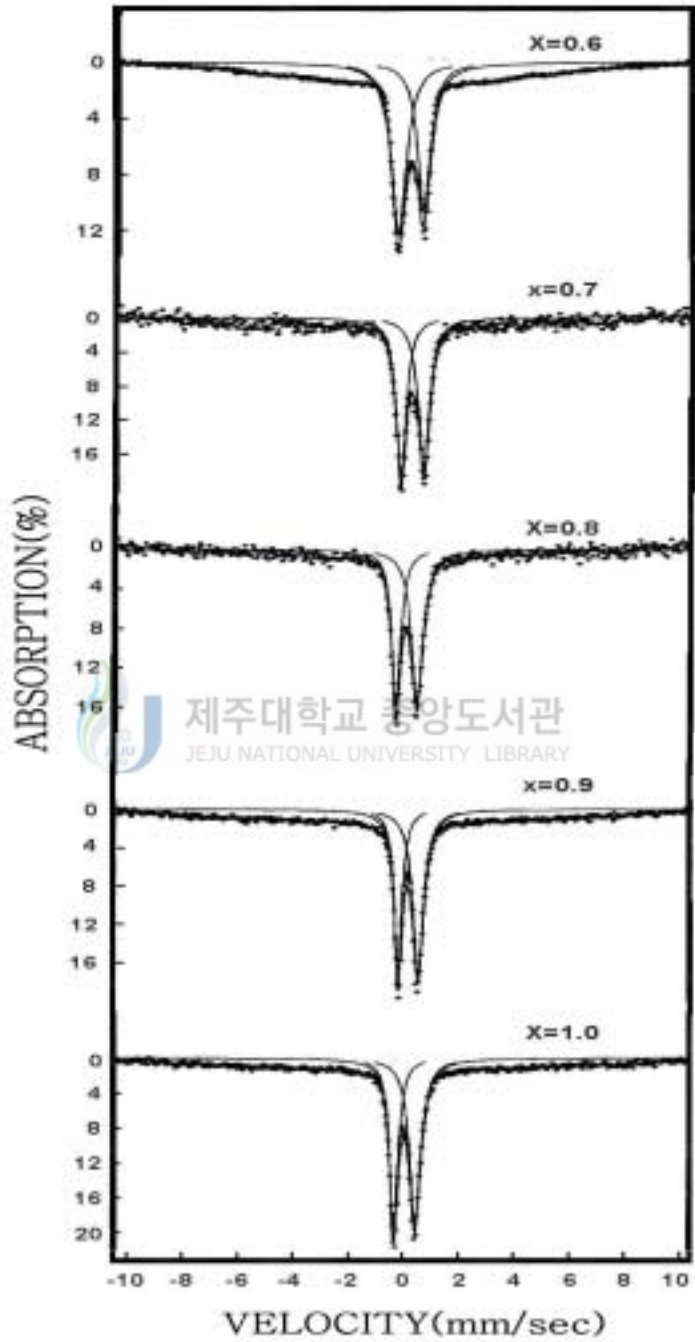


Fig. 4-4. (b) The Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ) at 300K.

Table 2. Ionic distribution and absorption area ratio of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ .

x	구 조 식	공명흡수 면적비(A/B)
0.0	$[Fe_{0.642}Al_{0.358}]^A[MgFe_{0.358}Al_{0.642}]^BO_4$	1.793
0.1	$[Cd_{0.1}Fe_{0.547}Al_{0.353}]^A[Mg_{0.9}Fe_{0.453}Al_{0.647}]^BO_4$	1.207
0.2	$[Cd_{0.2}Fe_{0.453}Al_{0.347}]^A[Mg_{0.8}Fe_{0.547}Al_{0.653}]^BO_4$	0.828
0.3	$[Cd_{0.3}Fe_{0.358}Al_{0.342}]^A[Mg_{0.7}Fe_{0.642}Al_{0.658}]^BO_4$	0.557
0.4	$[Cd_{0.4}Fe_{0.260}Al_{0.340}]^A[Mg_{0.6}Fe_{0.740}Al_{0.660}]^BO_4$	0.351
0.5	$[Cd_{0.5}Fe_{0.166}Al_{0.334}]^A[Mg_{0.5}Fe_{0.834}Al_{0.666}]^BO_4$	0.199
0.6	$[Cd_{0.6}Fe_{0.109}Al_{0.291}]^A[Mg_{0.4}Fe_{0.891}Al_{0.709}]^BO_4$	0.122
0.7	-	-
0.8	-	-
0.9	$[Cd_{0.9}Fe_{0.1}]^A[Mg_{0.1}Fe_{0.9}Al]^BO_4$	0.111
1.0	$[Cd]^A[FeAl]^BO_4$	-

스핀 배열을 설명하는데 있어서 초교환 상호작용은 유용하다. 즉, 산소 이온 반대편에 있는 금속 이온의 스핀 모멘트는 산소 이온의 p궤도를 통해 서로 상호작용 한다. 산소 이온에 의해 분리된 2개의 금속 이온으로 구성된 계에서 산소 이온의 기저 상태는 Ne와 같은  $2s^22p^6$ 의 전자의 배열을 가진다.

이 상태에서 금속 이온 사이에 스핀 결합은 없지만  $O^{2-}$  이온의 2개의 전자 중 하나가 여기되어 인접해 있는 금속 이온으로 이동할 가능성이 있다. 이동된 전자의 스핀은



Hund규칙을 만족하는 즉, 최대 스핀 자기모멘트를 가지려는 방향으로 배열된다. 또한, 이온의 p궤도에 남아있고 짝짓지 않은 전자는 다른 금속 이온과 결합하여 같은 방법으로 상호작용 한다.

Pauli의 원리에 따라 p궤도에 있는 두 전자들은 서로 반대방향의 스핀을 가지며 두 금속 이온은 Hund규칙을 만족하기 위해 반평행 자기 모멘트를 가지지 않으면 안 된다. 이러한 초교환 상호작용은 사면체 자리 금속 이온 - 산소 이온 - 팔면체 자리 금속 이온(A-O-B)이 직선상을 따라 결합될 때 가장 강하며, spinel구조에서 A-O-B사이의 각은 약 125°인 반면에 A-O-A의 각은 약 80°, B-O-B의 각은 90°로써 초교환 상호작용은 AB사이에 가장 강하게 나타난다.

역 spinel에서  $Fe^{3+}$  이온은 두 자리에 같은 수만큼 점령해 있으므로 순수한 자화는 팔면체 자리에 있는 2가 금속 이온의 자기 모멘트에만 의존한다. 이러한 역 spinel구조를 갖는 ferrite는 정상 spinel구조를 갖는  $Cd^{2+}$  이온이 첨가됨에 따라 사면체 자리를 점령함으로써  $Fe^{3+}$  이온을 팔면체 자리로 밀어내게 되며 ferrite 부격자의 자화를 변화시키게 된다. 초미세 자기장 분열에 의한 Mössbauer 공명흡수선과 함께 중앙에 나타난 doublet은 초상자성 효과에 의한 것이며 Ishikawa, M. K. Sricastara 등이 제시한 초상자성 이완 현상과 유사하다. 이러한 현상은 시료 내에 존재하는 상자성 불순물의 생성 및 domain wall oscillation 효과 등에 의해 일어난다. 이것은 전형적인  $MF_2O_4$ 의 ferrite물질에서는 볼 수 없는 공명흡수선으로써 사면체 자리에 있는  $Al^{3+}$  이온에 의한 효과로 해석된다.

자성체에서 초미세 자기장 분열을 일으키는 원인은 Mössbauer 핵에 포함되어 있는 이온 내의 채워져 있지 않은 전자들에 의한 스핀 편극 때문이고, 이 초미세 자기장의 방향은 스핀들의 합성방향과 관계되어진다. 따라서 스핀 방향이 어떤 주기 속에서 방향이 변경되거나 flip 할 경우, Mössbauer 스펙트럼으로부터 완화 현상을 관측할 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때 상자성 물질의 경우도 이에 해당되어 있지만 자성물질과의 기본적인 차이점은 전자들의 스핀 이완 시간이  $10^{-12}$ 에서  $10^{-14}$ 초 정도로 짧아서 이온의 자기 모멘트와 핵에서 합성된 초미세 자기장이 불규칙하게 요동하기 때문에 거시적 초미세 자기장을 관측할 수 없게 된다. 결과적으로 Mössbauer 스펙트럼에서는 일정한 평균시간 내의 초미세 자기장 분열만을 관측하게 된다. 전자들의 스핀 이완 시간을 짧게 하는 요인은 스핀-스핀 상호작용과 스핀-격자 상호작용 등이 있다.

전자 스핀 이완 시간은  $\tau_S$ 라하고, 핵의 Larmor 세차시간을  $\tau_L$ 이라 할 때  $\tau_S \gg \tau_L$ 인 상태에서는 초미세 자기장 분열이 존재하며  $\tau_S \approx \tau_L$ 일 때는 완화 현상을 보이고  $\tau_S \ll \tau_L$ 일 때는 상자성 상태로써 사중극자 분열에 의한 스펙트럼을 보이게 된다. 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼에서 보는 바와 같이  $x = 0.3 \sim 0.6$ 사이에 걸쳐 이완 현상을 보이고 있다. 조성비에 따라 이 같은 현상이 길게 나타나는 것은 사면체 자리를 차지하는  $Fe^{3+}$ 이온과  $Al^{3+}$ 이온의 영향으로 생각되어진다. 계산된 구조식에서 알 수 있듯이 우선 다른 금속 이온의 ferrite에 비해 사면체 자리를 차지한  $Al^{3+}$ 이온의 비율이 높으며,  $Cd^{2+}$ 이온이 첨가됨에 따라 사면체 자리에 있는  $Fe^{3+}$ 이온과  $Al^{3+}$ 이온이 팔면체 자리로 이동하는 과정에서  $Al^{3+}$ 이온보다  $Fe^{3+}$ 이온의 비율이 빠르게 이동함을 볼 수 있다. 이것은  $Fe^{3+}$ 이온의 스핀 이완 시간이  $Al^{3+}$  스핀 이완 시간보다 길기 때문에 나타난 영향으로 해석되어 진다.

### 3. 조성비에 따른 Mössbauer parameter



초미세 자기장 분열에 의해 공명흡수선을 나타내는 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적은 Fe 이온의 양에 비례한다는 사실을 고려하여 각 자리에 의한 공명흡수면적의 비를 계산하였다. 이러한 방법으로 Mössbauer 스펙트럼을 computer로 계산할 때 사용한 기본 함수는 Lorentzian 선형식이였다. computer 계산 결과로부터 얻어진 80K와 300K에서의 이성질체 이동값, 사중극자 분열값, 초미세 자기장 분열값은 Table 3과 Table 4에 나타낸 바와 같다.

Table 3. Mössbauer parameter of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  system at 80K.

x	I.S.(mm/sec)		Q.S.(mm/sec)		$H_f$ (kOe)	
	A site	B site	A site	B site	A site	B site
0.0	0.279	0.245	-0.012	-0.035	484.117	510.129
0.1	0.274	0.285	0.000	-0.023	487.007	513.019
0.2	0.239	0.314	-0.023	-0.035	469.665	500.013
0.3	0.309	0.285	0.070	-0.023	469.665	495.678
0.4	0.332	0.285	0.070	-0.035	458.104	485.562
0.5	0.291	0.256	0.058	-0.058	458.104	489.897
0.6	0.291	0.279	0.012	0.012	433.537	472.556
0.9	0.471	-	0.803	-	-	-
1.0	0.475	-	0.847	-	-	-



Table 4. Mössbauer parameter of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  system at 300K.

x	I.S.(mm/sec)		Q.S.(mm/sec)		$H_f$ (kOe)	
	A site	B site	A site	B site	A site	B site
0.0	0.192	0.146	0.057	-0.034	435.986	469.849
0.1	0.233	0.134	-0.012	-0.147	411.860	453.769
0.2	0.169	0.181	-0.116	-0.047	407.525	422.208
0.7	0.330	-	0.683	-	-	-
0.8	0.331	-	0.690	-	-	-
0.9	0.328	-	0.654	-	-	-
1.0	0.353	-	0.744	-	-	-

## 1) 이성질체 이동

측정한 Mössbauer 스펙트럼에서  $x$ 값에 따른 이성질체 이동값은 Fig.4-5에서 보인 바와 같이 80K에서는 0.256 mm/sec에서 0.332 mm/sec 사이에 존재하고, 300K에서의 이성질체 이동값은 Fig.4-6에서 나타낸 바와 같이 0.134 mm/sec에서 0.233 mm/sec 사이에 존재함을 알 수 있었고, 이것으로부터 Fe는 3가 이온임을 알 수 있었다. 또한  $x$ 값의 증가에 대해서 이성질체 이동치의 변화가 거의 없고 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다. 이것은  $Mg^{2+}$ 이온이  $Cd^{2+}$ 이온으로 대체되어도  $s$ 전자밀도의 변화가 없음을 의미한다. 또한  $x$ 값에 관계없이 팔면체 자리의 이성질체 이동값이 사면체 자리의 값보다 크다. 이것은 J.J.Van Loef가 밝힌 바와 같이 팔면체 자리에서의 Fe-O의 결합거리가 사면체 자리보다 길기 때문이다. 즉 산소의 2p전자에 의한 Fe이온의  $s$ 전자밀도에 대한 기여분이 작으므로 팔면체 자리의 Fe이온에 의한  $|\Psi_A(0)|^2$ 이 사면체 자리보다 작다. 따라서 팔면체 자리에서의 이성질체 이동값이 사면체 자리보다 크게 된다.

## 2) 사중극자 분열



$Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 사중극자 분열값은 Fig. 4-7과 Fig. 4-8에서 나타낸 바와 같이 80K에서는 -0.053 mm/sec에서 0.070 mm/sec 사이에 존재하고, 300K에서는 -0.147mm/sec에서 0.057 mm/sec 사이에 존재함을 알 수 있었다. 일반적으로 사중극자 분열값은 전기장 기울기의 영향을 크게 받으며, spinel 구조를 갖는 결정체의 전기장 기울기는 산소 이온의 위치 편이도인 산소 편이도와 격자상수  $a$ 와 관계가 있다. 전기장 기울기는  $a^3$ 에 반비례하지만 Cd와 Mg의 격자상수 값의 차이가 그리 크지 않으므로 격자상수값의 변화는 무시할 수 있고,  $x$ 값에 따른 사중극자 분열값의 변화는 oxygen parameter에 의한 영향으로 설명된다.

$^{57}Fe$  핵에서의 전기장 기울기는 이온자체의 3d전자가 구형 분포가 아닐 경우와 이웃한 이온들의 전하로부터 생길 수 있다. 그러나  $Fe^{3+}$ 의 경우 half-filled 3d shell을 가지기 때문에 이웃한 이온들에 의해서 전기장 기울기가 생길 수 있으며 입방 대칭

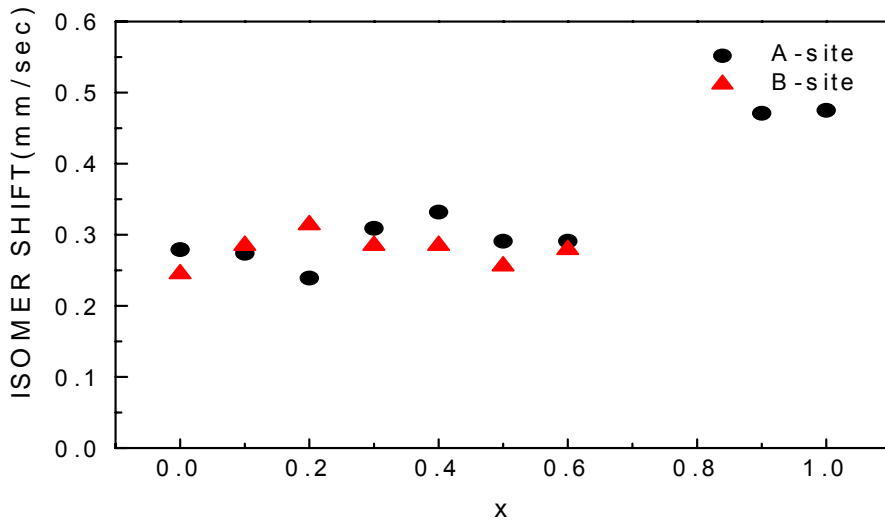


Fig.4-5. The variation of the isomer shift for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of x at 80K.

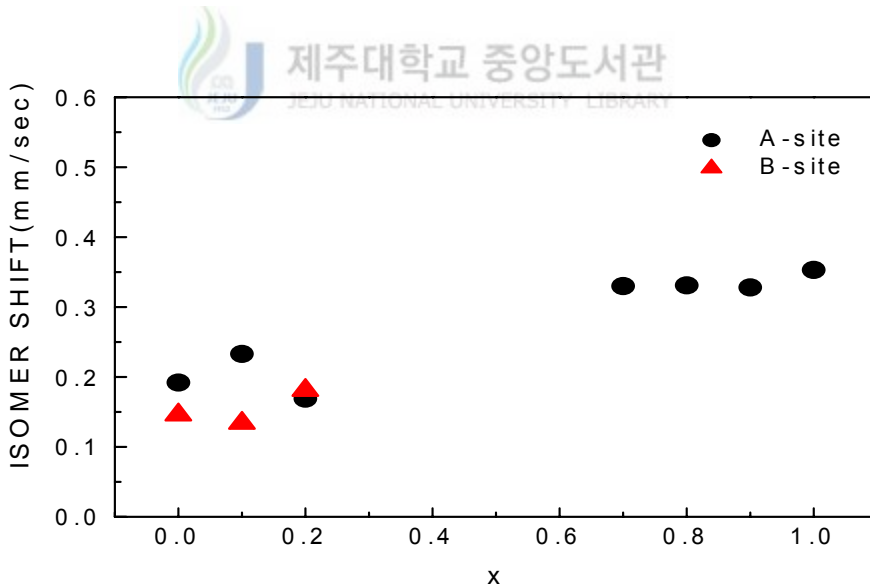


Fig.4-6. The variation of the isomer shift for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of x at 300K.

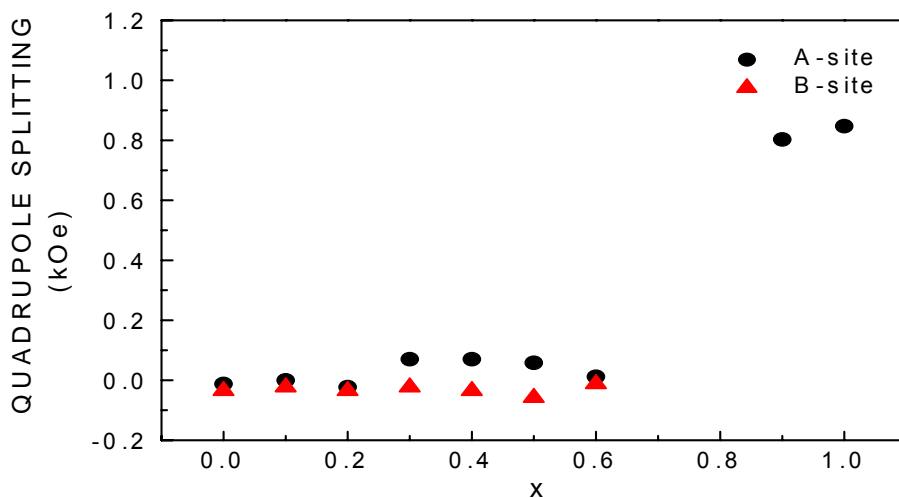


Fig.4-7. The variation of the quadrupole splitting for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of x at 80K.

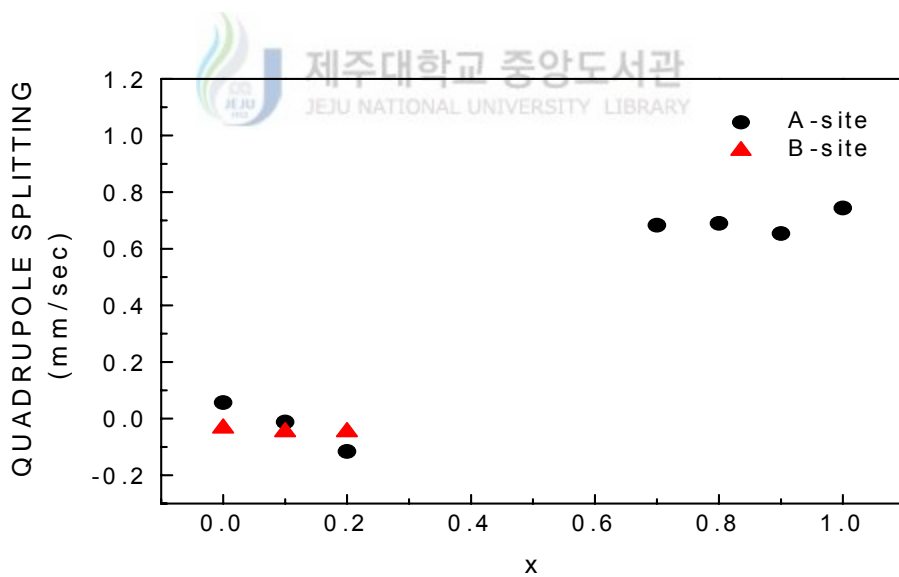


Fig.4-8. The variation of the quadrupole splitting for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of x at 300K.

위치가 아닌 자리에서만 사중극자 분열이 있게 된다. 만일 화학적 무질서가 존재하지 않는다면 사면체 자리는 입방 점대칭이므로 전기장 기울기가 존재하지 않고 팔면체 자리는 trigonal대칭이므로 [111]방향의 주축방향으로 전기장 기울기가 존재할 수 있다.  $Mg^{2+}$ 이온을 비자성 이온인  $Cd^{2+}$ 이온으로 대체시켰을 때 상자성을 제외한 ferrite 물질의 사중극자 분열값은  $\pm 0.123$  mm/sec정도로 큰 변화를 보이지 않는다. 이것은 Mg-Cd ferrite에서는 화학적 무질서와 전반적인 입방 대칭이 공존하여 비자성 이온으로 대체되어도 큰 변화를 관측할 수 없다는 의미가 된다. 그러나 상자성을 나타내는 ferrite에서는 팔면체 위치에서 0.847mm/sec정도의 큰 사중극자 분열이 관찰되는데 이것은 상자성 ferrite의 사면체 자리는 입방대칭을 이루고 있기 때문에 전기장 기울기의 기여가 없는 반면에 팔면체 자리에서는 trigonal 하게 틀어지게 되어 큰 전기장 기울기의 영향을 받기 때문으로써 본 실험에서도 이 같은 경향의 결과를 보이고 있다. Fig.4-7과 4-8에서 나타났듯이 온도에 따른 사중극자 분열값 역시 거의 변화를 보이지 않고 있다. 식 (63)에서  $q$ 는 3d 가전자와 결정격자의 환경에 기인하고 핵에서 전기장 기울기에 영향을 주는 가전자 기여분과 격자 기여분이며,  $eQ$ 는 핵의 사중극자 능률이다.  $Fe^{3+}(3d^5)$ 의 경우 3d 전자들은 반이 채워져서 구대칭이 되므로 핵의 가전자 기여분이 없게 된다.

격자 기여분은

$$q_{lat} = \sum Z_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) r_i^{-3} \quad (63)$$

로 나타내어진다. 여기서  $Z_i$ 는  $^{57}Fe$  핵 주변의 전하들이고,  $r_i$ 는  $^{57}Fe$  핵으로부터 둘러싼 이온들까지의 거리이며,  $\theta_i$ 는 선택된 축으로부터의 각도이다. 이같은 격자 기여분은 전기장 기울기에 간접영향을 미치게 된다.  $Fe^{3+}$ 의 경우 사중극자 분열은 둘러싼 이온들 내의 비입방 전하 분포가 있을 때  $^{57}Fe$  핵내에 있는 전자 shell내의 distortion 정도를 나타내며 사중극자 분열의 온도 의존성은  $Fe^{3+}$ 이온들 주위의 전하 분포의 fluctuation을 의미한다. 위 식에서 격자 기여분의 원인으로서는 최근접 산소 이온들 내의 전하분포가 가장 큰 영향을 미치게 된다. 만일  $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 거리가 등방적이면 각  $\theta_i$ 는 변하지 않게 되며 어떤 전하분포의 변화도 없게 되어 사중극자 분열도 없게 된다. 그러나 열팽창이 비등방적이라면 각  $\theta_i$ 가 변하여 전하분포는 온도 함수로써 변하

게 되며 사중극자 분열도 온도 의존성을 보이게 된다. 따라서 본 실험에서 사중극자 분열이 변하지 않는 것으로 보아 최근접 산소 이온들의 전하 분포가 등방적임을 알 수 있다.

### 3) 초미세 자기장 분열

Fig.4-9와 Fig 4-10은  $x$ 값에 따른  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 초미세 자기장 값을 나타낸 것이다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 초미세 자기장 분열값은 80K에서 433.537 kOe ~ 513.019 kOe 범위에 존재하며 300K에서는 407.525 kOe ~ 469.849 kOe 범위에 존재함을 알았다. 80K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터  $x \leq 0.6$ 인 시료에서 초미세 자기장 분열상을 보이고 있으며,  $Cd^{2+}$ 이온의 함량이 증가할수록 초미세 자기장 분열값이 감소하는 것을 알 수 있다.

자기적으로 정렬된 물질 내에서  $^{57}Fe$  핵의 초미세 자기장 분열은 주로 핵과 스핀 분극된  $s$ 전자의 Fermi접촉 상호작용에 의해 생겨나며 부격자 내에 존재하는 원자들의 평균 자기 모멘트에 비례하게 된다.

Fig.4-3에서 보는 바와 같이 자기 모멘트가 사면체 자리와 팔면체 자리의 구별은 팔면체 자리의 자기 모멘트가 사면체 자리의 자기 모멘트보다 크기 때문에 초미세 자기장 분열이 큰 것이 팔면체 자리의 것임을 알 수 있다. 이것은 사면체 자리의  $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 거리가 팔면체 자리 보다 짧아 공유도도 보다 높게 되며 Fermi접촉 field가 낮아지기 때문이다. 또한 A, B 부격자 사이의 초교환 상호작용력의 차이로서  $Fe^{3+}-O^{2-}-Mg^{2+}$ 의 초교환 상호작용이  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 의 상호작용보다 약하여 사면체 부격자의 평균 자화도가 팔면체 부격자의 평균자화도 보다 더 작아지기 때문이다. 즉, 사면체  $Fe^{3+}$ 이온의 반정도는  $Mg^{2+}$ , 나머지 반은  $Fe^{3+}$ 와 자기적 결합을 이루는데 비해 모든 팔면체 자리의  $Fe^{3+}$ 은 부격자 내부의  $Fe^{3+}$ 와 자기적 결합을 이루기 때문이다.

본 실험에서  $x$ 값이 증가함에 따라 초미세 자기장 분열값이 감소하였다. ferrite는 금속 양이온의 종류나 자리분포에 따라 자기적 성질이 민감하게 변한다. L. Neel은 ferrite내에 있는 두 자리에 모두 자성 이온이 존재하는 경우 이들 이온의 자기 스핀이 선형으로 배열되어 A-A, B-B 상호작용에 의한 준강자성의 성질을 갖는다고 하였



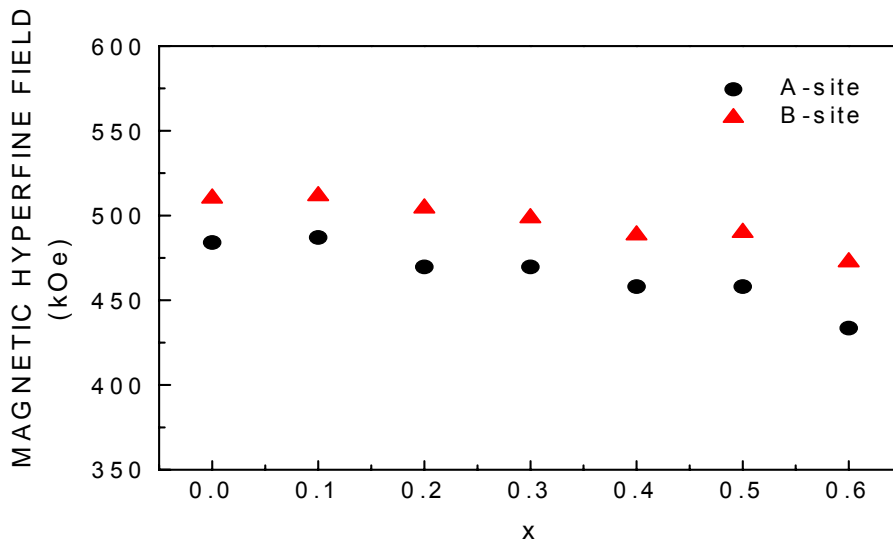


Fig.4-9. The temperature dependence of magnetic hyperfine field for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of  $x$  at 80K.

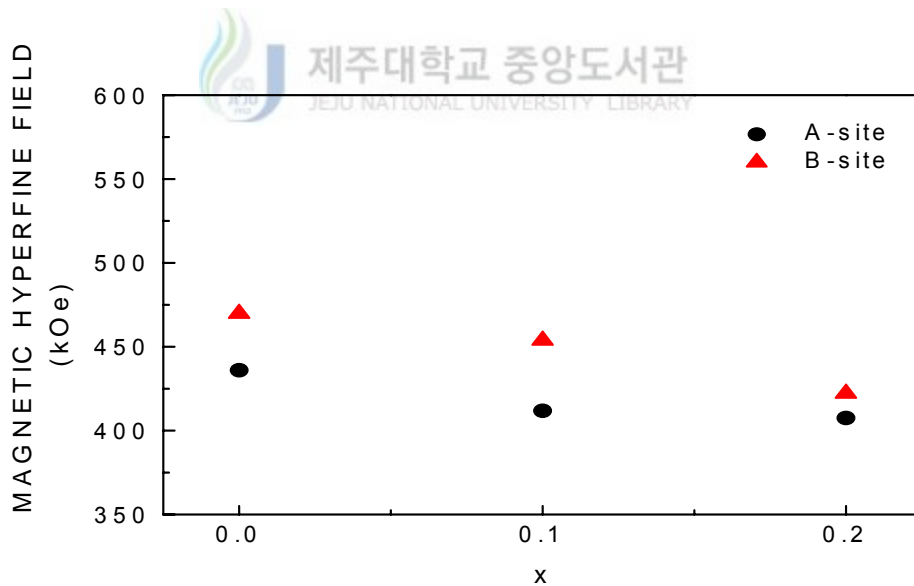


Fig.4-10. The temperature dependence of magnetic hyperfine field for  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as a function of  $x$  at 300K.

다. 또한  $x$ 값에 관계없이 팔면체 자리의 초미세 자기장 분열값이 사면체 자리의 것보다 더 큰 것은 각 자리에 존재하는  $Fe^{3+}$  이온의 초미세 자기장 분열값이 각 자리에 존재하는  $Fe^{3+}$  이온의 평균 자화값에 비례하므로  $Fe^{3+}$  이온당 자화값이 팔면체 자리의 것이 사면체 자리의 것보다 큰 것을 의미한다.

#### 4. 자기 전이 온도

자기적 상변화를 알아보기 위해 고온영역에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼을 Fig.4-11에 나타내었다. 이 그림에서 나타낸 바와 같이  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 조성비에 따른 자기 전이 온도는 각각  $725K \sim 750K(x=0.0)$ ,  $700K \sim 725K(x=0.1)$ ,  $650K \sim 675K(x=0.2)$ ,  $650K \sim 625K(x=0.3)$ ,  $600K \sim 625K(x=0.4)$ ,  $575K \sim 600K(x=0.5)$ ,  $575K \sim 550K(x=0.6)$ 의 온도 범위에서 존재함을 알 수 있었다. 일반적으로 Mg 이온의 자기 전이 온도는  $700K$ 이고 Cd 이온은  $600K$  정도로 알려져 있으며 실험치와 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4-12는 Cd이온의 함량에 따른 자기 전이 온도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이  $x$ 값이 증가함에 따라 전이 온도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 비자성 이온인 Cd이온이 Mg이온과 대치되면서 온도가 감소하는 것으로 생각되어진다. Fig. 4-13는  $x=0.0$ 에서  $0.6$ 까지  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ferrite 시료에 대한 VSM실험으로부터 측정된 자기 전이 온도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 각 시료마다 온도가 점점 증가할수록 자기 모멘트 값이 0에 가까워지는 것을 볼 수 있다. 또한  $x$ 값이 증가할수록 비자성 이온인 Cd함량의 증가가 이루어지므로 자기 전이 온도가 감소함을 알 수 있었다. 이 때 측정된 자기 전이 온도값은  $720K(x=0.0)$ ,  $680K(x=0.1)$ ,  $650K(x=0.2)$ ,  $580K(x=0.3)$ ,  $570K(x=0.4)$ ,  $550K(x=0.5)$ ,  $530K(x=0.6)$ 로써 Mössbauer 스펙트럼에서의 얻은 자기 전이 온도의 값과도 거의 일치하는 것을 볼 수 있었다.

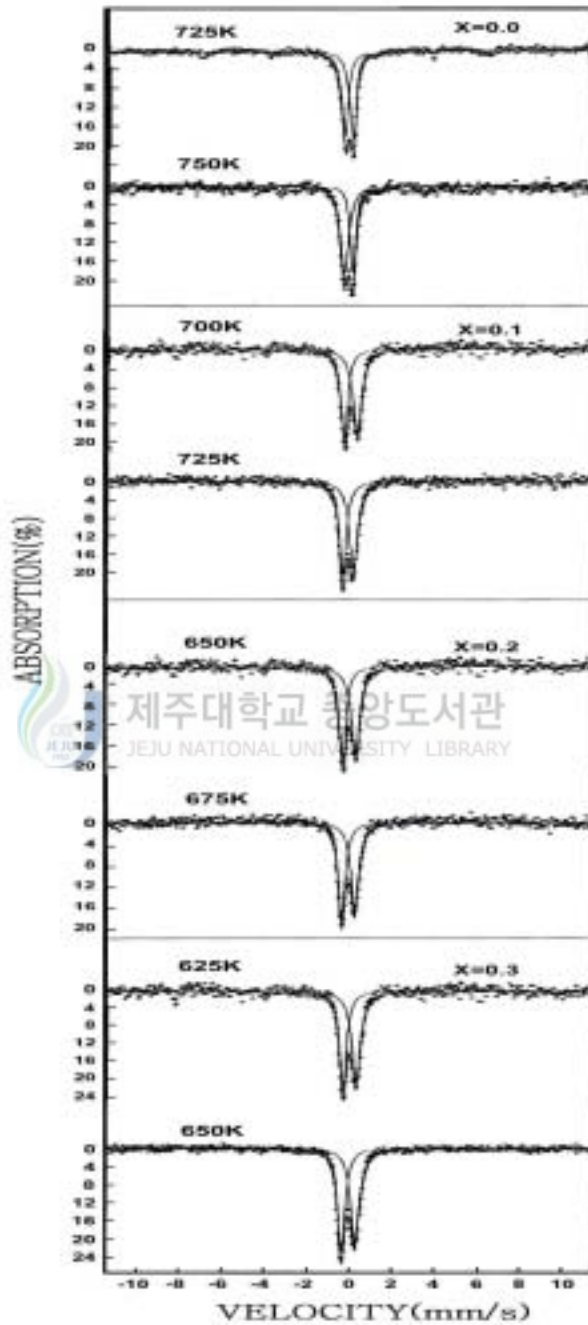


Fig.4-11. (a) The Mössbauer spectra of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  at as magnetic transition temperature for  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ .

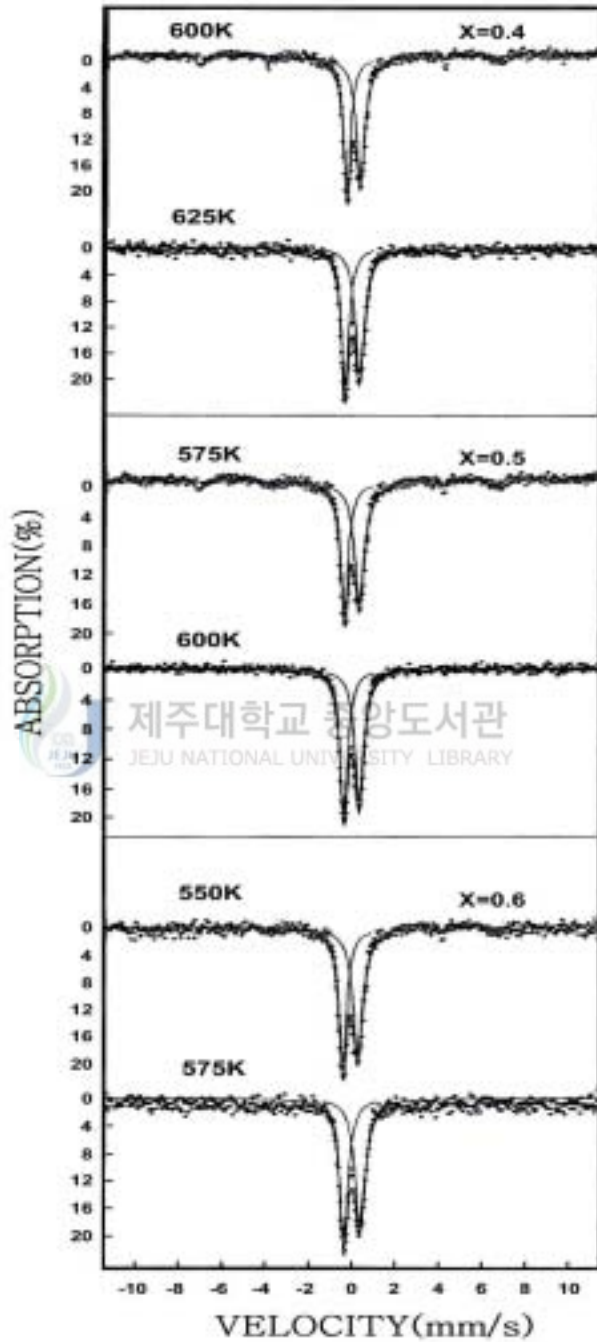


Fig.4-11. (b) The Mössbauer spectra of  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  as magnetic transition temperature for  $x=0.4, 0.5, 0.6$ .

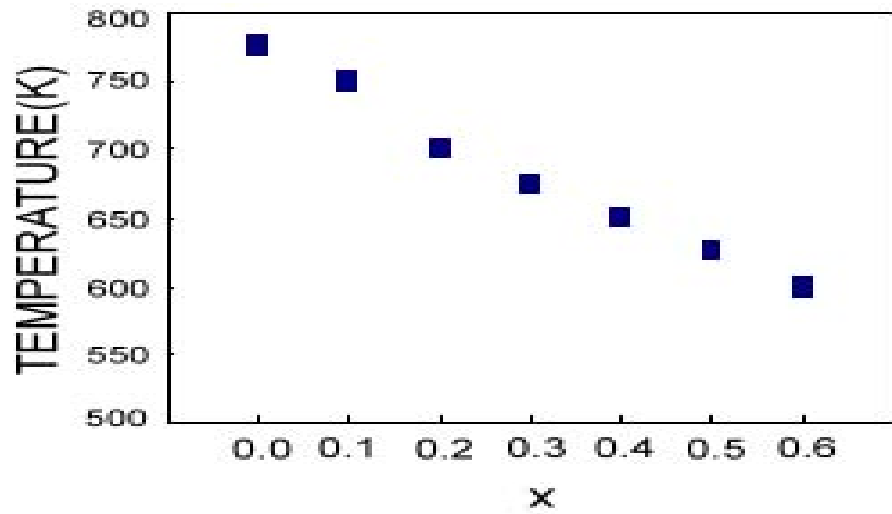


Fig. 4-12. The variation of magnetic transition temperature for  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  as a function of  $x$ .

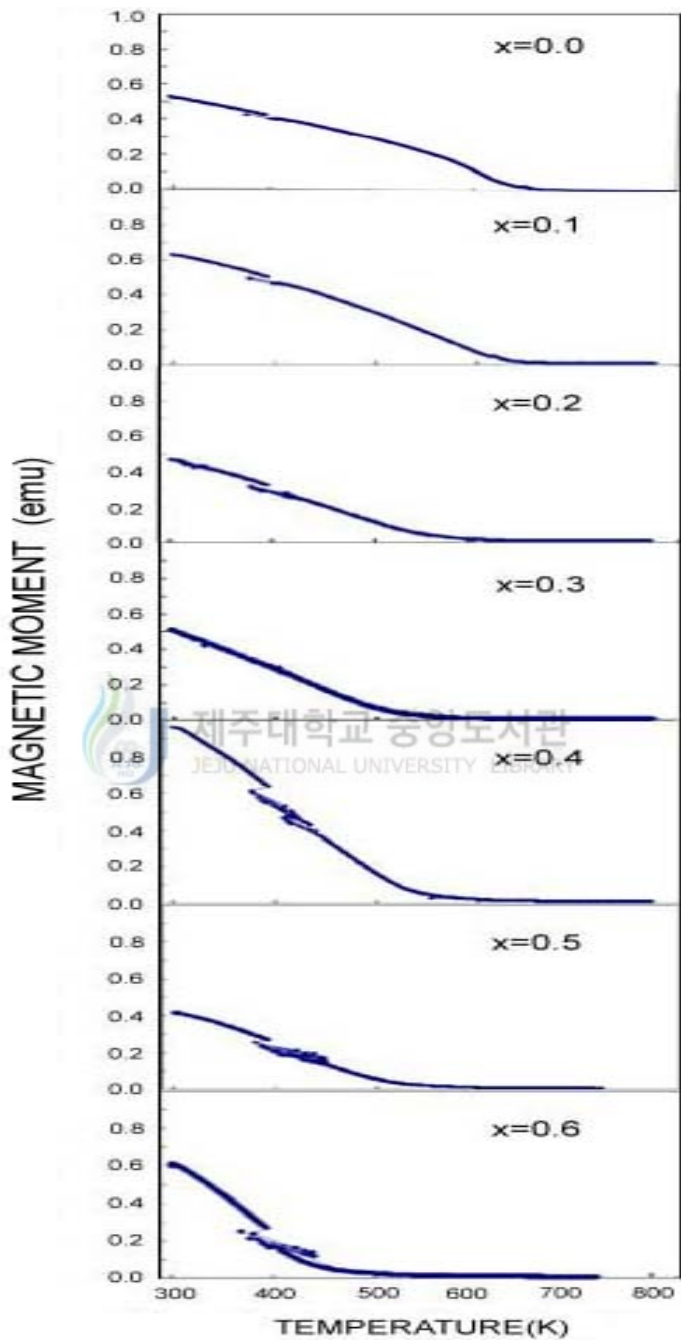


Fig. 4-13. The variation of magnetic moment for  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  ( $x=0.1 \sim 0.6$ ).

## V. 결론

본 연구는 x선 회절법, Mössbauer 분광법과 VSM실험을 이용하여  $Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

x선 회절실험에서는 (111), (220), (311), (400), (440), (511) 각 면에 대한 회절 peak이 나타났으며,  $x=0.0$ 인  $MgFeAlO_4$ 와  $x=1.0$ 인  $CdFeAlO_4$ 에 대한 JCPDS card와 비교할 때 거의 일치함을 알 수 있었다. 이것은 x값에 관계없이 단일 spinel상이 존재하는 것을 알 수 있었고 계산된  $MgFeAlO_4$ 의 격자상수 값이  $8.360 \text{ \AA}$ 로써  $x=0.0$ 의 격자상수 값이  $8.327 \text{ \AA}$ 과 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 공명흡수의 비를 계산한 결과  $x=0.0$ 인 시료인 경우  $[Fe_{0.642}Al_{0.358}]^A[MgFe_{0.358}Al_{0.642}]^B O_4$ 의 구조식을 가짐을 알 수 있었다.

그리고 중앙에 나타난 doublet은 초상자성 효과에 기인된 것으로 사면체 자리에 존재하는  $Al^{3+}$ 이온에 의한 것으로 생각되어진다. 상온에서  $x=0.3 \sim 0.6$  사이에 걸친 이완 현상이 다소 길게 나타났는데 이것은  $Fe^{3+}$ 이온과  $Al^{3+}$ 이온이 팔면체 자리로 동시에 이동하는 과정에서  $Fe^{3+}$ 이온이  $Al^{3+}$ 이온보다 조금 더 빨리 이동되는 효과에 기인된 것으로 해석된다.

이성질체 이동값은  $0.256 \text{ mm/sec}$ 에서  $0.332 \text{ mm/sec}$ 의 범위에 존재하는 것으로 보아 Fe는  $Fe^{3+}$ 이온 범위에 존재함을 알 수 있었다. 사면체 자리의 이성질체 이동 값이 팔면체 자리의 값보다 작은 것은 Fe-O결합거리가 팔면체 자리의 것이 크기 때문으로 해석된다. 사중극자 분열값은 거의 변화없이  $-0.053 \text{ mm/sec}$ 에서  $0.070 \text{ mm/sec}$  사이에 존재하였으며 이것으로부터 거의 구대칭 분포를 보이고 격자 기여분의 원인인 최근접 산소 이온들의 분포가 등방적임을 알 수 있었다. 80K에서의 초미세 자기장 값은  $433.587 \text{ kOe} \sim 513.019 \text{ kOe}$  사이에 존재하며 300K에서는  $407.525 \text{ kOe} \sim 469.847 \text{ kOe}$  사이에 존재함을 알 수 있었다.

$Mg_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 에 대한 고온 영역의 실험결과에서 자기 전이 온도는 각각  $725K \sim 750K(x=0.0)$ ,  $700K \sim 725K(x=0.1)$ ,  $650K \sim 675K(x=0.2)$ ,  $650K \sim 625K(x=0.3)$ ,  $600K \sim 625K(x=0.4)$ ,  $575K \sim 600K(x=0.5)$ ,  $575K \sim 550K(x=0.6)$ 의 온도 범위에서 존재함을 알

수 있었다. 조성에 대한 자기 전이 온도는 점점 감소하였고 또한 VSM 고온실험에서의 자기 전이 온도도 720K(x=0.0), 680K(x=0.1), 650K(x=0.2), 580K(x=0.3), 570K(x=0.4), 550K(x=0.5) 530K(x=0.6)로써 Mössbauer 스펙트럼에서 나타난 온도와 거의 일치함을 알 수 있었다.





## 참 고 문 헌

- Alex Goldman. *Modern Ferrite Technology. van nostrand, New york.1990.*
- Amer, M. A. 2000. Spectral studies of the ferrite system  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_xFe_{2-x}O_4$ .  
Hyperfine interactions. **131**. 29-42.
- Ata-Allah, S. S and Fayek, M. K. 2000. Mössbauer effect study of  
 $Ni_{1-x}Mn_yFe_{2-y}O_4$  system. Hyperfine interactions. **128**. 467-479.
- Baldha, G. J and Kulkarni, R. G. 1984. Mössbauer study of the spinel system  
 $Ge_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ . Solid States Com., **49**.169-172.
- Bhargava, S. C and Zeman, N. 1980. Mössbauer study of  $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ .  
Phys. Rev. **B21.**, 1717-1725.
- Bluncson, C. R, Thompson, G. K and Evans, B. J. 1994.  $^{57}Fe$  Mössbauer  
investigations of manganese-containing spinels. Hyperfine interactions. **90**.  
353-358.
- Cser.L., 1968. Mössbauer study of hyperfine fields in Mn-Zn ferrites. Phys.  
Stat. Sol.,**27**.131-138
- Eiss, N. A., Bahgat, A. A and Fayek, M. K. 1977. The influence of cation  
distribution on the quadrupole interaction in the  $Cd_xNi_{1-x}$  ferrite  
system. J. Phys. **F7.**, 2209-2215.
- Gupta, R. G and Mendiratta, R. G. 1976. Mössbauer studies in  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$   
systems. J. Appl. Phys., **48**. 845-849.
- Harris, V. G., N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, J. P. Kirkland.  
1996. Cation distribution in NiZn-ferrite films via extended x-ray  
absorption fine structure. Appl. Phys. Lett., **68**. 2082-2084.
- Joy, P. A and Data, S. K. 2000. Effect of sample shape on the zero-field-cooled magnetization behavior: comparative studies in  $NiFe_2O_4$ ,  
 $CoFe_2O_4$  and  $SrFe_{12}O_{19}$ . J. Magn. Magn. Mater., **222**. 33-38.
- Kim, C. S., Kim, W. C., An, S. Y and Lee, S. W. 2000. Structure and Mössbauer

- studies of Cu-doped Ni-Zn ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, **215 & 216**. 213-216.
- Kim, W. C., Park, S. I and Kim, S. J. 2000. Magnetic and structural properties of ultrafine Ni-Zn-Cu ferrite grown by sol-gel method. *J. Appl. Phys.*, **87**. 6241-6243.
- Ko. J. D. 1992. A study on the magnetic properties of the  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  by Mössbauer spectroscopy. Ph. D. Thesis.
- Komatsu, T and Soga, N, 1980. Temperature dependence of Mössbauer parameters for  $^{57}\text{Fe}$  in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  precipitation process from silicate glass. *J. Appl. Phys.*, **51**. 5926- 5932.
- Lee, S. W., Park, S. I., Kim, S. B., Kim, S. C and Ok, H. N. 1997. Mössbauer studies of a heat treatment effect in Ni-Co ferrites. *J. Korean Phys. Doc.*, **31**. 504-507.
- Leung, L. K., Evans, B. J and Morrish, A. H. 1973. Low-Temperature Mössbauer study of a Nickel-Zinc ferrite:  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **8**, 29-43.
- Rezlescu, N., Rezlescu, L., Popa, P. D. and Rezlescu, E. 2000. Influence of additives the properties of a Ni-Zn ferrites with low curie point. *J. Magn.Magn. Mater.*, **215 & 216**. 194-196.
- Rusanov, V., Gilson, R. G., Lougear, A and Trautwein, A. X. 2000. Mössbauer, magnetic, X-ray fluorescence and transmission electron microscopy study of natural magnetic materials from speleothems :haematite and Morin transition. *Hyperfine interactions*. **128**. 353-373.
- Slawska-Waniewska, A., Didukh, P.,Greneche, J. M and Fannin, P. C. 2000. Mössbauer and magneisation studies of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles in a magnetic fluid. *J. Magn. Magn. Mater.*, **215 & 216**. 227-230.
- Wang, L. and Li, F. S. 2001. Mössbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, **223**. 233-237.
- Yunus, S. M.,Fernandez-Baca, J. A., Asgar, M. A., Ahmed, F. U. and Hakim, M.A. 1999. Neutron diffraction studies of the magnetic disorder in

$Zn_xMg_{0.8-x}Ni_{0.2}Fe_2O_4$  ferrites with  $x=0.0, 0.2, 0.4$  and  $0.6$ . Phys .B **262.**,  
112-124.

Zysler, R. D., Fiorani, D. and Testa, A. M. 2001. Investigation of magnetic properties of interacting  $Fe_2O_3$  nanoparticles. J. Magn. Magn. Mater., **224.** 5-11.



## 감사의글

본 논문이 이루어지기까지 끊임없는 지도와 격려를 해주신 고정대 교수님께 깊은 감사를 드리며 본 논문을 심사하는 과정에서 지도와 조언을 아끼지 않으신 김용주 교수님과 유영훈 교수님께도 감사드립니다. 아울러 조교로, 학생으로 여러 가지로 부족한 제게 많은 질책과 격려를 해주신 최치규, 현남규 교수님께도 감사드립니다.

사적이든 공적인 일이든 부탁할 때마다 도와준 원준이 오빠, 그리고 우리 실험실 식구들 승현이, 민영이 에게도 고맙고, 멀리 있으면서 항상 옆에 있는 것처럼 격려와 조언으로 도와준 억봉이 오빠에게도 고마움의 말을 전하고 싶습니다. 그리고 다른 대학원생들 그리고 같이 논문을 쓰면서 고생한 오빠들에게 고마움을 전하고 싶고, 힘들 때 힘이 되어준 그리고 사랑하는 나의 친구들, 혜영이 언니에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

제 뒤에서 항상 힘이 되어주시고 늘 저를 걱정하시는 고모, 고모부와 작은 아빠, 엄마에게도 머리 숙여 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

무엇보다도 저를 사랑하시고 어떠한 판단에도 항상 묵묵히 지켜보시고 조언과 격려 그리고 사랑으로 지금까지 든든한 후원자이신 부모님께도 감사하고 사랑한다는 말을 전하고 싶고, 서울에서 열심히 일하고 있는 민경이, 추운 겨울날 군에서 고생하고 있는 성완이 에게도 사랑한다고 그리고 고맙다고 전하고 싶고 이 모든 것을 드립니다. 아빠, 엄마 사랑합니다. 그리고 감사합니다.