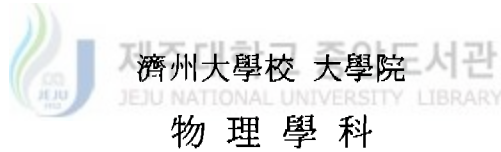


碩士學位論文

Mössbauer 분광법에 의한
 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 자기적 특성연구



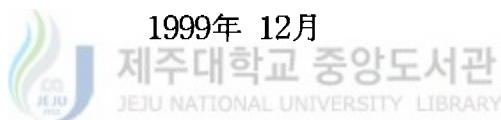
康 愛 信

1999年 12月

Mössbauer 분광법에 의한
 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 자기적 특성연구

指導教授 高 正 大
康 愛 信

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



康愛信의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長	홍 성 락
委 員	김 두 철
委 員	고 정 대

濟州大學校 大學院

1999年 12月

A Study on the Magnetic Properties of the
 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by Mössbauer Spectroscopy

Ae-Shin Kang

(Supervised by professor Jeong-Dae Ko)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER
OF NATURAL SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1999. 12.

목 차

SUMMARY

I. 서론	1
II. 이론	3
1. Mössbauer effect	3
2. Isomer shift	4
3. Second order Doppler shift	7
4. Quadrupole splitting	8
5. Magnetic hyperfine splitting	11
6. ferrite의 자기적 성질	14
7. X-선 회절	17
III. 실험	18
1. 시료제작	18
2. 실험장치	18
3. 실험방법	23
IV. 결과 및 논의	24
1. X-선 회절상	24
2. 조성비에 따른 Mössbauer spectrum	29
3. 조성비에 따른 Mössbauer parameter	29
4. 자기전이온도	38
V. 결론	42

참 고 문 헌

SUMMARY

The crystal structure and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) have been investigated by X-ray diffractometer and Mössbauer spectroscopy. The samples ($0 \leq x \leq 1.0$) have been prepared with an interval of 0.2. The samples are fired in air atmosphere for 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 using the Nelson-Riley function and it decreases slightly from 8.3357Å to 8.3750Å with the addition Ni concentration.

Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ have been taken at both 20K and 300K. Mössbauer spectra show a superposition of two sextets and their intensity decrease with the addition of Ni concentration. Isomer shifts are distributed between 0.2569mm/sec and 0.3564mm/sec indicating existence of Fe^{3+} ions and show very little change with the addition of Ni concentration. Quadrupole splittings are distributed in the range of -0.0108mm/sec and 0.0478mm/sec and show very little change with the addition of Ni concentration. This means no influence by oxygen parameter, because the oxygen parameter values of MgFe_2O_4 and NiFe_2O_4 are the same. Magnetic hyperfine fields (H_{hf}) are distributed in the range of 470.155kOe and 557.702kOe . Magnetic hyperfine field of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) increase with the addition of Ni concentration.

The Curie temperature exists between 675K and 875K and increase with the addition of Ni concentration, respectively.

I. 서론

자계 중에 물질이 놓여있을 때 자기 모멘트가 나타나는 성질을 갖는 물체를 자성체라 한다. 자성체는 일반적으로 금속 자성체와 산화물 자성체로 크게 나눌 수 있으며 각각에 대해 보자력이 큰 경우를 경자성체, 보자력이 작은 경우를 연자성체라 한다. 또한 자기 모멘트의 배열방법에 의해 강자성체, 약자성체, 반자성체로 나눈다 ferrite는 Fe_2O_3 를 첨가하여 합성시킨 자성산화물로 화학조성과 결정구조에 따라 자기특성이 달라지며 주로 결정구조에 따라 spinel과 hexagonal ferrite로 분류된다.

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

spinel ferrite는 천연광물($MgAl_2O_4$)과 동형의 결정구조를 가지며, $Fd \bar{3}m(O_h^7)$ 공간군에 속하는 입방 구조를 이루고 있는 연자성 재료이다(Harris 등, 1996). 이러한 ferrite의 Bravais 격자는 면심 입방 구조로 되어 있고, 단위 cell에는 32개의 산소이온과 24개의 금속이온이 포함되어 있으며 이중 사면체(A)자리에는 8개, 팔면체(B)자리에는 16개가 포함된다(Cser등, 1968). A자리는 4개의 산소로 구성되는 4면체로 이루어져있고, B자리는 6개의 산소로 구성되는 8면체로 이루어져 있다. 화학식은 MN_2O_4 로 표현되며 M은 +2가의 금속이온으로 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이 있고 N은 +3가의 금속이온으로 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} 등이 있으며 사면체와 팔면체가 공존하는 spinel 구조를 이루고 있다. 이러한 입방 spinel 구조는 M^{2+} 가 들어가는 위치에 따라 inverse spinel과 normal spinel로 구분되며 이에 따라 자기적 성질이 다르게 나타난다.

Zn과 Cd는 normal spinel 구조를 형성하며 상자성을 나타내는 반면, Zn과 Cd를 제외한 다른 금속 이온들은 inverse spinel 구조를 형성하고 준강자성을 나타낸다(Amer등, 1995) 이와같은 한 종류의 2+ 금속 이온으로 구성된 ferrite들에 대한 기본

적 물성연구는 많이 이루어져왔다 최근에는 2+ 금속 이온이 두 종류 이상 혼합되어 있는 경우 2+ 금속 이온의 종류와 각 자리에서의 분포상태에 따라 ferrite의 성질이 민감하게 변한다는 사실이 알려진 후 혼합형 ferrite에 대한 연구가 급속히 진전 되었다. 예로 inverse-normal인 경우 Amer(1995), Bhargava 등(1979), Joshi 등(1993), Wolski 등(1993)에 의해 $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$, $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, $Mn_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ 에 대한 Mossbauer 효과 연구가 이루어져 왔다. 그 외에도 inverse 이온을 포함한 3개의 이온 혼합형으로는 Bhosale 등(1998)에 의해 Cu-Mg-Zn ferrite에 대한 격자상수, 포화자화등에 관한 연구가 이루어졌다. inverse 혼합형인 경우 Lee 등(1995)에 의해 $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 원자적 거동 연구, Lee 등(1995)과 Jani 등(1997)에 의해 $Mg_{1+x}Mn_xFe_{2-2x}O_4$ 의 자기적 성질에 대한 연구, $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 연구로는 Kim 등(1999), Laarj 등(1996)에 의해 양이온 분포에 관한 연구가 이루어져 왔다. 그 외에도 ferrite에 대한 연구는 Tailhades 등(1998)에 의해 Cu-Co ferrite를, Kim 등(1997)에 의해 Cu-Ni ferrite 연구가 이루어졌다.

이 중 inverse 혼합형인 Ni-Mg에 대한 연구로는 Hiti에 의해 AC 전도율(1996), 유전적 거동과 전도율(1996, 1998), 열전기적 성질에 대하여 연구되어 왔지만, Ni-Mg에 대한 Mössbauer 효과 연구는 잘 이루어지지 않았다.

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

이에 본 연구에서는 상온에서 준강자성을 띠는 $MgFe_2O_4$ 에 Ni의 함량 x를 0.0에서 부터 1.0까지 0.2 간격으로 변화시켜가며 X-선 회절과 Mössbauer 분광법을 이용하여 이온들의 자리 선호도에 따른 재분포에 의한 격자구조의 변화와 자화 과정을 조사 및 분석하였다.

II. 이 론

1. Mössbauer effect

원자핵의 두 준위 사이의 에너지 차를 E_0 , 두 준위 사이의 전이로 인하여 방출되는 γ 선의 에너지를 $\hbar\omega$, 핵의 되튐운동량을 P , 핵의 질량을 m , 되튐에너지를 E_R 이라하면, 운동량 보존법칙에 의하여

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

이고,

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

이다. 이때 에너지 보존법칙에 의하여

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

이다. 핵에서 방출되는 γ 선 에너지는

$$\hbar\omega = E_0 - E_R \quad (4)$$

이고, 동일 종류의 핵에 공명흡수 되기 위하여 필요한 에너지는

$$E = E_0 + E_R \quad (5)$$

이므로 (4)식과 (5)식을 비교하면 방출되는 γ 선 에너지가 $2E_R$ 만큼 작다.

그리고 되튐에너지 E_R 이 γ 선 에너지의 자연 선폭 보다 크면 공명흡수가 일어나지 않는다. 그러나 γ 선을 방출 또는 흡수하는 원자핵이 임의의 고체내에 구속되어 있는 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 흡수하기 때문에 m 이 대단히 큰 값을 갖게 되므로 되튐 에너지 E_R 은 무시할 수 있게 되어, 되튐없이 γ 선이 방출 또는 흡수 될 수 있다. 이와 같이 되튐없이 γ 선이 방출·흡수되어 공명현상을 일으키는 것을 Mössbauer effect라 한다.

2. Isomer shift

원자핵은 핵주위의 s전자들과 정전기적 상호작용을 하여 원자핵의 에너지 준위를 이동시키게 된다. 핵반경이 R이고, 원자핵을 점으로 가정했을 때 실제의 핵으로부터 거리 r되는 지점에서의 정전기적 퍼텐셜은 다음과 같다

$$r > R \quad V_0 = \frac{Ze}{r} \quad (6)$$

$$r \leq R \quad V_I = \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (7)$$

따라서 정전기적 상호작용에 의한 에너지 이동치 δE 는

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_0^\infty \Delta V \rho dV \\ &= \int_0^\infty (V_I - V_0) \rho dV \\ &= \int_0^\infty \rho (V_I - V_0) 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi \rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\ &= -\frac{2}{5} \pi \rho Ze R^2 \end{aligned} \quad (8)$$

이 된다 여기서 s전자전하밀도 ρ 를 s전자확률밀도함수 $|\Psi(0)|^2$ 으로 표현하면

$$\rho = -e |\Psi(0)|^2 \quad (9)$$

이 되며, 결국 정전기적 상호작용에 의한 에너지 준위의 이동치 δE 는

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (10)$$

가 되며, Fig. 2-1. a)에 보인 바와 같다.

일반적으로 핵의 반경은 핵의 상태에 따라 다르다. 따라서 핵이 들뜬상태일 때의 반경을 R_{ex} , 바닥상태일 때의 반경을 R_{gd} 라 하면 들뜬상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{ex} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{ex}^2 \quad (11)$$

가 되고, 바닥상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{gd}^2 \quad (12)$$

가 된다. 따라서 두 상태에서의 총 에너지 이동치 ΔE 는

$$\Delta E = \delta E_{ex} - \delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (13)$$

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

$$\Delta E_s = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_s(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (14)$$

가 되고 흡수체의 경우에는

$$\Delta E_A = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (15)$$

이 된다. 여기서 $|\Psi_s(0)|^2$ 와 $|\Psi_A(0)|^2$ 은 source와 흡수체에서의 s전자확률밀도 함수를 나타낸다.

이와 같은 source와 흡수체의 에너지 이동치 때문에 source의 들뜬상태에서 바닥상태로의 전이에 의해 방출된 γ 선 에너지는 흡수체의 바닥상태를 들뜬상태로 만드는데 필요한 에너지와 차이가 있다. 이러한 source와 흡수체의 에너지 차를 isomer shift라 하며 그 값은

$$I.S. = \Delta E_A - \Delta E_s = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) \quad (16)$$

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

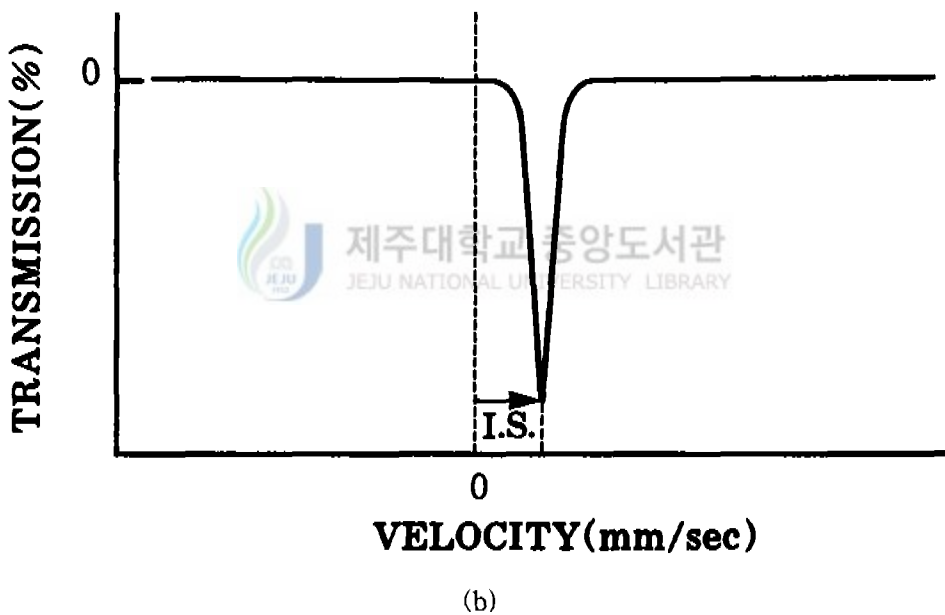
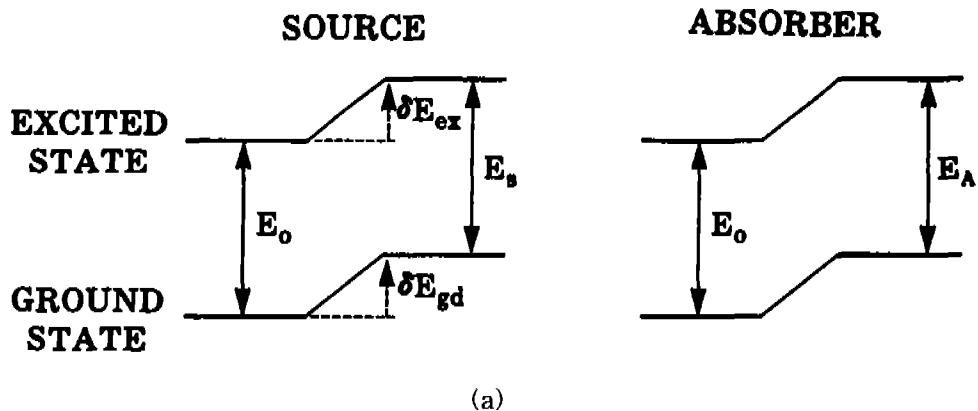


Fig. 2-1 Origin of isomer shift

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

3. Second order Doppler shift

들뜬 상태의 원자핵이 γ -선을 방출하면서 붕괴하게 되면 원자핵은 에너지를 잃게 되어 Einstein의 질량-에너지 등가원리의 관계식 $E = mc^2$ 에 의하여 원자핵의 질량이 감소하게 된다. 이러한 원자핵의 질량 변화는 고체에서 에너지 변화를 일으키며 이 변화를 second order Doppler shift라 한다.

고체 내에서 second order Doppler shift는 열에 따라 변화되는 격자의 진동 에너지와 밀접하게 관계되는 에너지 변환 효과이며, 고체내의 원자핵이 에너지 E_0 의 γ 선을 방출한다면 그 원자핵의 질량은 $\delta m = -\frac{E_0}{c^2}$ 만큼 변할 것이며, 고체 내에서의 에너지 변화량은

$$\delta E = -\frac{\delta m}{m} \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle \quad (17)$$

이다. 여기서 P와 m는 각각 원자핵의 운동량과 질량이다. 또한 고체의 에너지가 δE 만큼 감소하게 되면 γ 선의 에너지 $h\nu$ 만큼 감소하게 되므로 γ 선 에너지와 진동수 사이의 관계는

$$\frac{\delta E}{E_0} = -\frac{h\Delta\nu}{h\nu} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} = -\frac{E_0}{mc^2} \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = -\frac{E_0}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (18)$$

와 같음을 알 수 있다. 따라서 원자핵의 질량 감소에 따른 second order Doppler shift는

$$\delta E_{s.o.D} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} h\nu \quad (19)$$

로 표현된다. 여기서 진동속도의 제곱 평균은 열적인 영향을 받게 되므로 $\delta E_{s.o.D}$ 는 온도 의존성을 나타내게 된다. 일반적으로 Mossbauer 스펙트럼 상에 나타난 공명 흡수선의 위치는 앞에서 설명한 isomer shift와 second order Doppler shift의 합인 $\delta E_{CS} = \delta E_{IS} + \delta E_{s.o.D}$ 으로 나타나며, 이를 center shift라 한다.

4. Quadrupole splitting.

isomer shift를 논의하는 과정에서 핵은 전하가 균일하게 분포된 구형으로 취급되었다. 그러나 ^{57}Fe 는 들뜬상태에서 핵의 사중극자 모멘트와 전기장 기울기(EFG: electric field gradient)의 상호작용에 의한 영향이 나타난다. 여기서 핵의 전하밀도를 $\rho(r)$ 로 나타내고, 핵 이외의 다른 전하들에 의한 정전기적 퍼텐셜을 $V(r)$ 라고 하면, 이들에 의한 정전기적 상호작용 에너지는

$$E = \int \rho(r) V(r) dr \quad (20)$$

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

$$V(r) = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) r_i r_j \quad (21)$$

가 된다. 그리고 이것을 (20)식에 대입하여 전개하면

$$E = V(0) \int \rho(r) dr + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(r) r_i dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) \int \rho(r) r_i r_j dr + \quad (22)$$

가 된다. 여기서 r_1, r_2, r_3 는 \mathbf{r} 의 x, y, z 축 방향의 직교성분을 나타낸다.

(22)식에서 첫째항은 핵을 점전하로 고려할 때 주위의 전하들과의 상호작용으로써 에너지 변화에는 영향을 주지 않으며, 둘째항은 핵의 전기 이중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용을 나타내고, 셋째항은 핵의 사중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 또한 핵은 이중극자 모멘트를 갖지 않으므로 둘째항은 사라지고 셋째항만 남게된다. 따라서 좌표축을 $i=j$ 일때 $\partial^2 V / \partial r_i^2 \neq 0$ 이고, $i \neq j$ 인 경우에 $\partial^2 V / \partial r_i \partial r_j = 0$ 가 되는 방향으로 택하여 셋째항만을 다시 표현하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \int \rho(r) r_i^2 dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r_i^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dr + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) \int \rho(r) r_i^2 dr \quad (23) \end{aligned}$$

이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) = -4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (24)$$

을 (23)식에 대입하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr + \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dr \quad (25)$$

가 된다. 여기서 둘째항은 isomer shift에 해당하고 첫째항이 quadrupole moment와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 또한

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

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

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (26)$$

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

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr = \frac{1}{4} V_{zz} \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr \quad (27)$$

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

$$\int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (28)$$

이 된다 따라서 사중극자 상호작용 에너지는 (28)식을 (27)식에 대입한 것으로서

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (29)$$

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

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (30)$$

로 표현된다.

이와 같은 사중극자 상호작용이 ^{57}Fe 핵에 작용할 경우에는 Fig. 2-2와 같이 나타난다. ^{57}Fe 의 1차 여기상태는 스핀 양자수가 3/2로서 사중극자 상호작용 에너지에 의해 자기 양자수가 $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ 인 두 개의 준위로 분열된다. 이때 사중극자 상호작용에 의한 두 준위의 에너지 이동치의 차이는

$$\Delta E_Q = \frac{e V_{zz}}{2} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (31)$$

가 되며, 이것을 quadrupole splitting이라 한다.

5. Magnetic hyperfine splitting

원자핵의 자기 이중극자 모멘트 μ 는 원자핵의 초미세 자기장 H와 상호작용에 의한 Zeeman효과를 야기시켜 에너지 준위를 분열시킨다. 이때 상호작용 Hamiltonian은

$$H_m = -\mu \cdot H = -g_N \mu_N I \cdot H \quad (32)$$

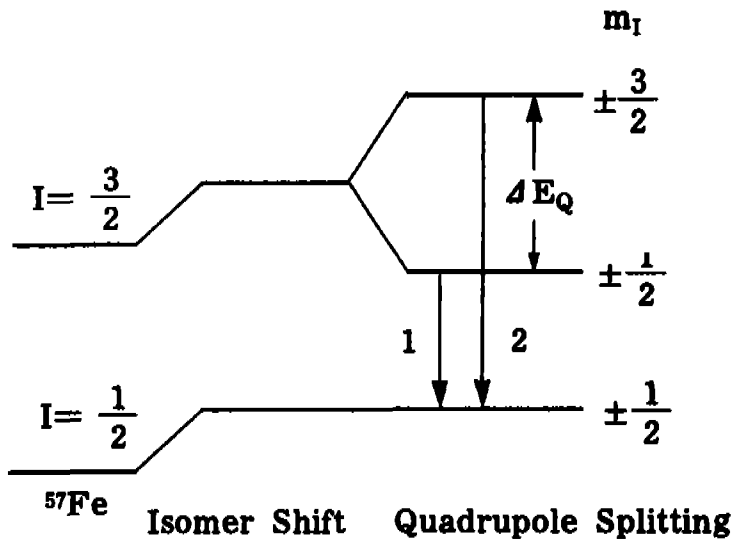
가 되며, 여기서 g_N 은 핵의 Lande분열인자이고, μ_N 은 핵 마그네톤이다.

따라서 스핀양자수가 I인 원자핵은 (32)식의 섭동에 의해 $(2I + 1)$ 개의 부준위로 분열되며, 각 부준위의 에너지 고유치는

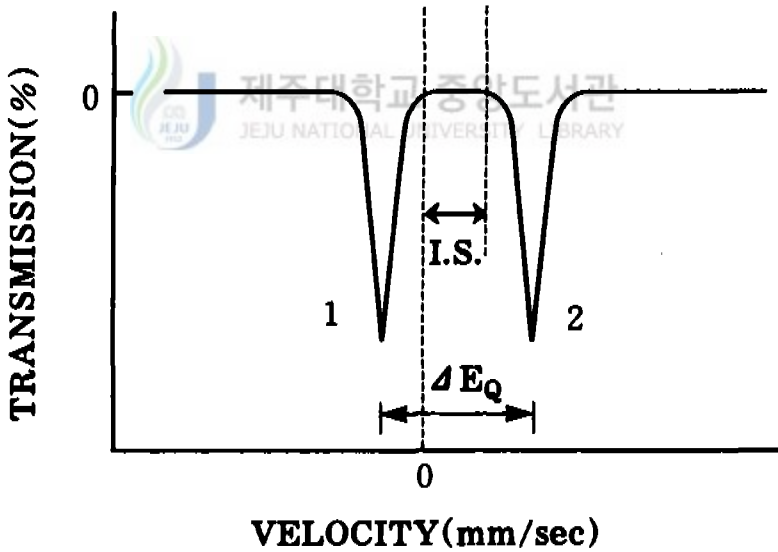
$$E_{m_I} = -g_N \mu_N H m_I \quad (33)$$

가 되고, m_I 는 I, I-1, \dots , -I이다.

이와같은 이론을 ^{57}Fe 에 적용시키게 되면 Fig. 2-3. a) 처럼 1차 들뜬상태(I=3/2)는 4개의 부준위로 분열되고 바닥상태 (I=1/2)는 2개의 부준위로 분열된다. 이때 γ 선 방출전이는 선택률 $\Delta m = 0, \pm 1$ 을 만족하는 6개만이 가능하여 Fig. 2-3. b)와 같은 6개의 공명흡수선을 나타내게 된다. 이것은 순수한 자기 이중극자 모멘트에 의한 상호작용만을 고려한 것이다. 그러나 자기 이중극자 모멘트와 전기 사중극자 모멘트가 모두 작용하는 경우에는 Fig. 2-4. a)처럼 quadrupole splitting의 영향을 받아 에너지 준위가 이동하게 된다.



(a)

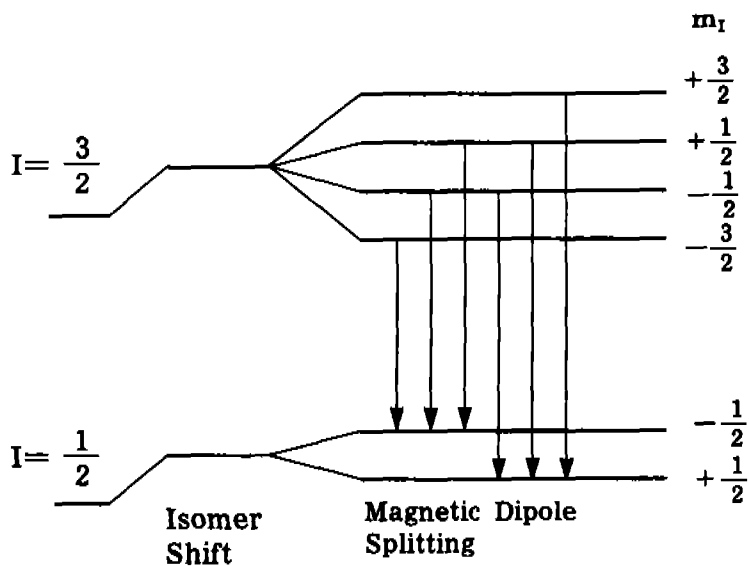


(b)

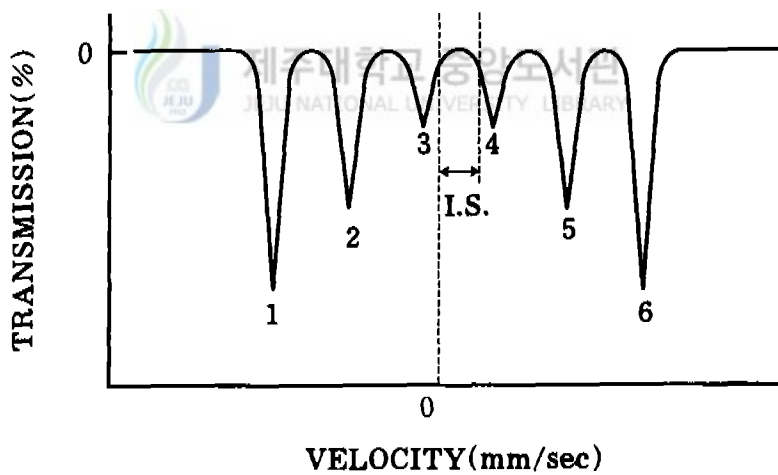
Fig. 2-2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin $I = 3/2$ in excited state (^{57}Fe).

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

(b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.



(a)



(b)

Fig. 2-3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin $I=3/2$ and $I=1/2$ state.

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

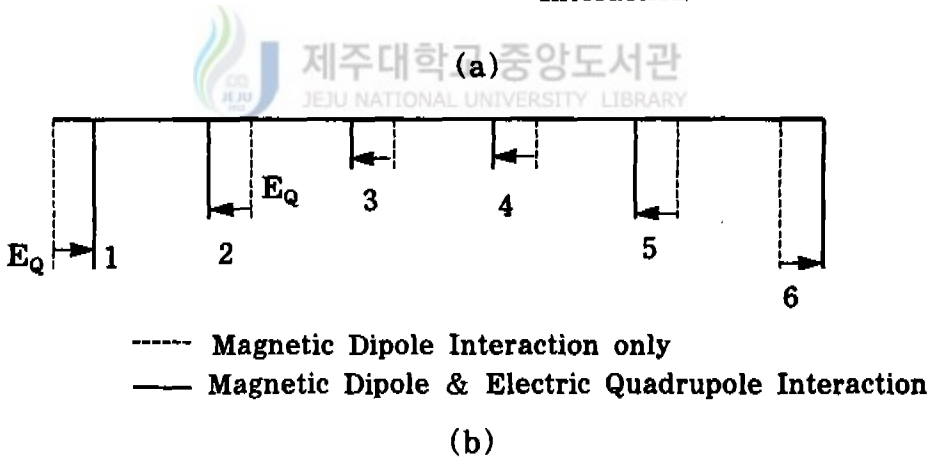
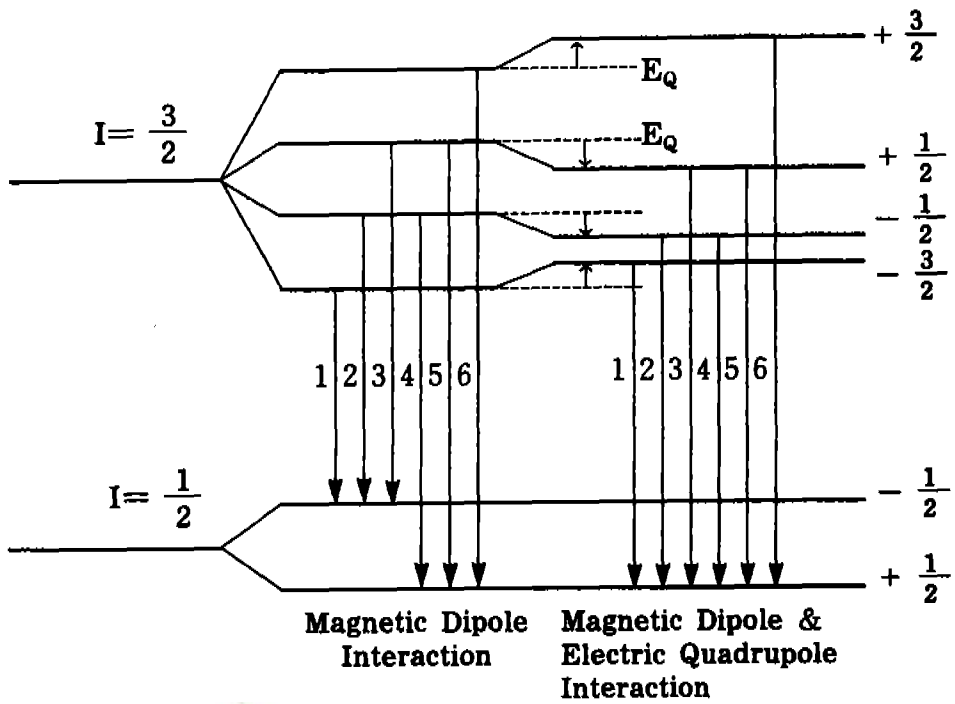


Fig. 2-4. The nuclear energy levels and absorption peak position by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.

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

이와같이 magnetic hyperfine splitting을 일으키는 핵의 Zeeman효과는 핵의 내부 자장에 의하며, 핵의 내부자장은 다음과 같다.

$$H = -\frac{16\pi}{3}\beta\langle \sum (|\uparrow \Psi_s(0)|^2 - |\downarrow \Psi_s(0)|^2) \rangle - 2\beta\langle \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle - 2\beta\langle \frac{3r \cdot (S \cdot r)}{r^5} - \frac{S}{r^3} \rangle \quad (34)$$

여기서 β_N 는 Bohr 마그네톤, r 은 전자의 궤도반경, L 은 궤도 운동량, S 는 spin의 tensor vector이며, r 은 전자의 위치 vector이다. 위식의 첫째항은 짝을 이루지 않은 s전자에 의한 Fermi 접촉 상호작용이며, 둘째항은 자기 궤도 운동량인 전자의 궤도 전류에 의한 자기장이고, 셋째항은 전자의 스핀 운동량에 의한 이중극자 상호작용이다.



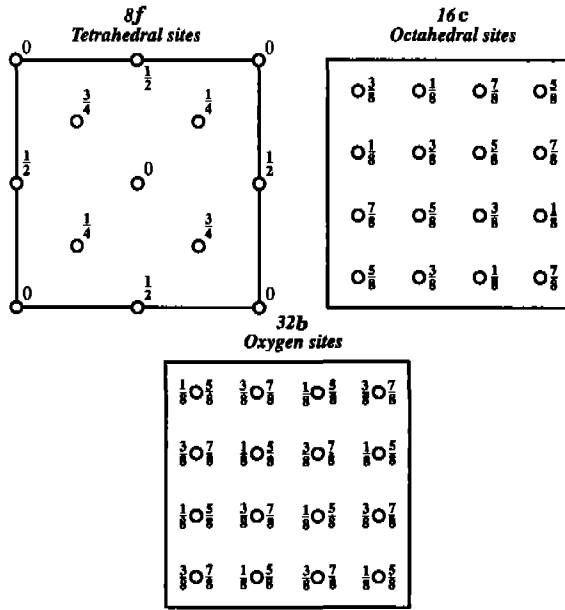
6. ferrite의 자기적 성질

$M^{2+}Fe_2O_4$ 의 분자식으로 표현되는 ferrite는 Fig. 2-5에 보인바와 같이 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 normal spinel이고 $a=b=0.5$ 인 경우에는 inverse spinel이다. 또한 M^{2+} 이온도 각 자리를 점유하므로 ferrite내의 금속양이온들의 분포에 따라 $(Fe^{3+}M^{2+}_{1-2a})^A[Fe^{3+}_{2b}M^{2+}_{2-2b}]^B O^{2-}_4 \quad (35)$

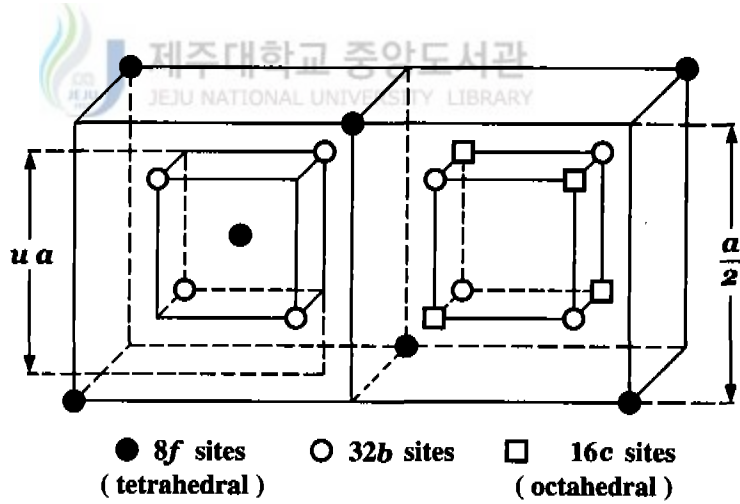
로 표현할 수 있다.

여기서 각 자리에 존재하는 한 개의 자성이온이 자화에 미치는 크기를 각각 m_A, m_B 라 하면, 각 자리에서의 자화는

$$M_A = N(2a)m_A$$



(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.

$$M_B = N(2b)m_B \quad (36)$$

가 된다. 여기서 N은 단위체적당 ferrite 분자의 수이다.

특히 M^{2+} 가 두 종류(자성이온과 비자성이온)로 이루어진 혼합형 ferrite는 AB와 BB supertransferred hyperfine field(STHF)이 작용하게 되며, $M_x^{2+}M_{1-x}^{2+}Fe_2O_4$ (M^{2+} :비자성이온, M'^{2+} :자성이온)로 표현할 경우 각 자리에서의 초미세자기장은 근사식

$$\begin{aligned} \langle H_h(x) \rangle_A &= H_{0A} + \sum_{n=0}^{12} \eta_{AB}(n, x) \Lambda_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ \langle H_h(x) \rangle_B &= H_{0B} + \sum_{n=0}^6 \eta_{BA}(n, x) \Lambda_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ &\quad - \sum_{n=0}^3 \eta_{BB}(n, x) \Lambda_{BB}(n) [1 + g_n(\theta_{BB})] \end{aligned} \quad (37)$$

으로 표현된다. 여기서 H_{0A} 와 H_{0B} 는 STHF가 존재하지 않을 경우 각 자리의 초미세자기장이고, $\Lambda_{AB}(n)$ 와 $\Lambda_{BB}(n)$ 은 각각 AB와 BB STHF의 크기이다. 또한 $f_n(\theta_{AB})$ 와 $g_n(\theta_{BB})$ 는 두 자리에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 spin사이의 각에 따른 STHF의 크기를 나타내는 함수이다. $\eta_{AB}(n, x)$ 는 사면체 자리의 Fe^{3+} 이온 주위에 n개의 팔면체 자리 Fe^{3+} 이온이 존재할 확률로서

$$\eta_{AB}(n, x) = \binom{12}{n} (1+x)^n (1-x)^{12-n} \quad (38)$$

로 주어진다. $\eta_{BA}(n, x)$ 는 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온주위에 n개의 사면체 자리 Fe^{3+} 이온이 존재할 확률로서

$$\eta_{BA}(n, x) = \binom{6}{n} (1-x)^n x^{6-n} \quad (39)$$

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

$$\eta_{BB}(n, x) = \binom{3}{n} (1+x)^n (1-x)^{3-n} \quad (40)$$

으로 주어진다.

7. X-ray 회절

파장이 λ 인 X선이 결정면에 입사하여 반사하는 경우에 격자면 간의 거리 d 라 할 때, 보강간섭을 일으키는 조건은 Bragg 각 θ 를 만족시키는 Bragg 법칙에 의해

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (41)$$

로 표현된다. 그리고 cubic구조에 대한 격자면 (h, k, l) 과 격자 상수 a , 그리고 격자면 간의 거리 d 의 관계는

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (42)$$

이다. (41)식을 (42)식에 대입하여 정리하면,

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (43)$$

가 되며, 여기서 $s = h^2 + k^2 + l^2$ 이고 $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ 은 X-선 회절상 중 한개의 peak에 대한

상수이다. 격자상수 a 는

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (44)$$

로 정의된다.

Ⅲ. 실험

1. 시료제작

본 실험에서는 미국 Aldrich사의 Fe_2O_3 (99%)와 일본 Junsei사의 고순도의 NiO, MgO를 사용하여 Ni-Mg ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에서 x 를 0.0에서 1.0까지 0.2간격으로 변화시켰으며, 각 시약은 10^{-4}g 까지 측정할 수 있는 digital 천칭을 사용하여 10^{-3}g 까지 정확히 평량하였다. 평량한 시약들은 막자사발을 이용하여 혼합이 잘 이루어지도록 에탄올을 첨가하면서, 장시간 충분히 혼합하였다. 시약을 충분히 혼합한 후 자연 건조시켜 에탄올을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료들은 연소 boat에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 전기로 내에서 공기분위기로 소결시켰다. 이때, 각각의 시료들은 1100°C 에서 10시간동안 3차에 걸쳐 소결한 후 자연 냉각 시켰다. 소결한 시료들은 다시 막자사발을 이용하여 골고루 섞은 후 분말로 만들어 X-선 회절상과 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. 그리고 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료는 분말 ferrite와 Boron nitride(99%, Aldrich사) 분말을 혼합하여 직경 21mm, 두께 1mm의 disk형으로 만들어 사용하였다. 이 과정을 Fig. 3-1에 나타내었다.

2. 실험장치

본 연구에 사용된 X-선 회절기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 model No. 2200이다.

Mössbauer 분광기 (미국 Austin사의 s-600)는 등가속도형으로서 controller로 제어되며, 측정된 data들은 personal 컴퓨터의 hard disk에 저장할 수 있도록 하였고 실

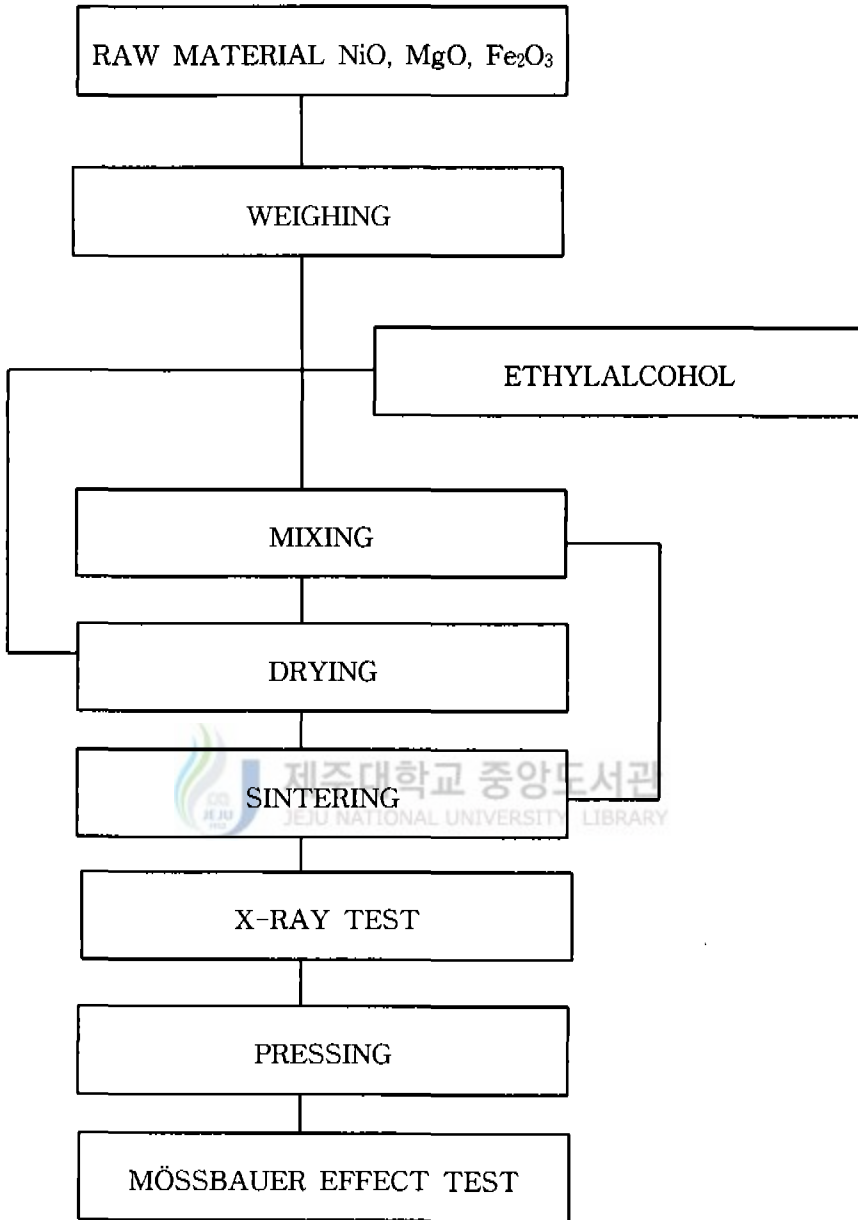


Fig. 3-1. Block diagram of the experimental procedure

험장치의 개략도는 Fig. 3-2와 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 Co^{57} source에서 방출되는 γ 선원은 Doppler효과에 의하여 $\pm \frac{v}{c} E_\gamma$ 의 Doppler 에너지를 얻게된다. Doppler 에너지를 얻은 γ 선은 흡수체를 통과한 후 검출기 내부의 Kr-CO₂기체를 이온화 시키고, 1800V의 고전압을 걸어준 검출기에서 전기적 신호로 바뀐다. 신호는 애벌증폭기 (CSP-400A)와 선형 증폭기에 의해 증폭된 후 선형 gate (LG-200A)에서 14.4keV에 해당되는 에너지만 통과시켜 controller의 channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다. 이때 사용한 γ 선원은 Dupont사 제품으로 6 μ m 두께의 rhodium에 전착시킨 10mCi Co^{57} 동위원소이다.

선형 구동 motor의 등가속도 운동에 의한 γ 선원의 Doppler속도는 속도측정장치를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 직접 측정하였다. 여기서 광원인 He-Ne 기체 레이저에서 나온 빛은 두개의 프리즘으로 구성된 광선분할기 (beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정거울(stationary mirror)과 γ 선원이 부착된 이동거울(moving mirror)로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통과하여 45° 거울에 모여 광검출기로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 personal 컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

Fig. 3-3은 Mössbauer 분광 실험을 위한 저온 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 저온 장치는 APD회사 제품으로 CS-202 displax에 DMX-20 Mössbauer 진공shroud를 결합한 것으로 He gas를 순환시키는 압축공기펌프에 의해 작동되어지며 진공 shroud내의 gas 전달 열교환기에 의하여 시료부분의 온도를 떨어뜨리게 된다. 이때 외부의 복사열을 차단하기 위하여 radiation shield가 사용되었다. 작동하는 도중 발생하는 진동을 차단하기 위해 CS-202 displax와 진공 shroud 사이에 금형을 뜬 고무 재질의 원통형 진동고립 주름통이 부착되어있다. 그러나 expander로부터 진동고립 주름통을 통해 시료에 전달되는 진동이 완전히 제거되지 못하므로 원통형 철기둥 (지름20cm, 높이 150cm)과 철판(두께5cm, 넓이25cm, 길이165cm)으로 된 구조물을 expander와 연결시켜 시료로 전달되는 진동을 분산시킴으로써 진동을 최소화하였다.

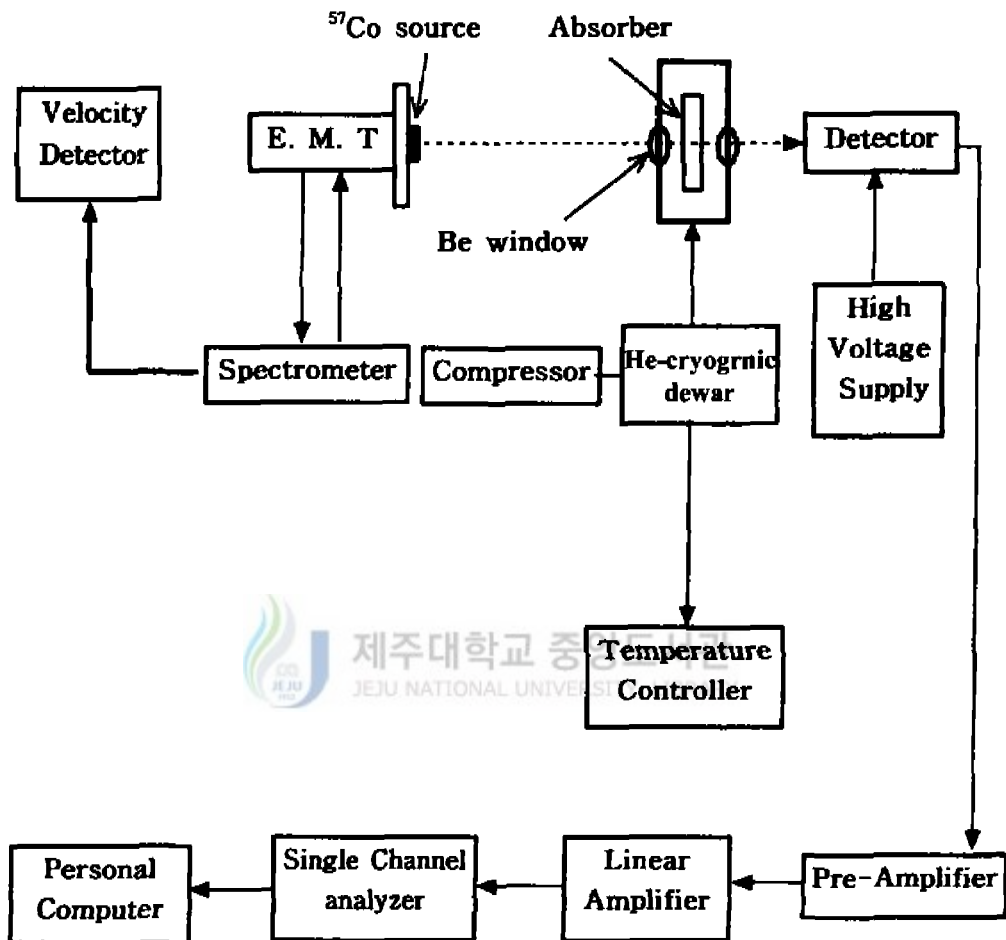


Fig. 3-2. Block diagram Mössbauer spectrometer system

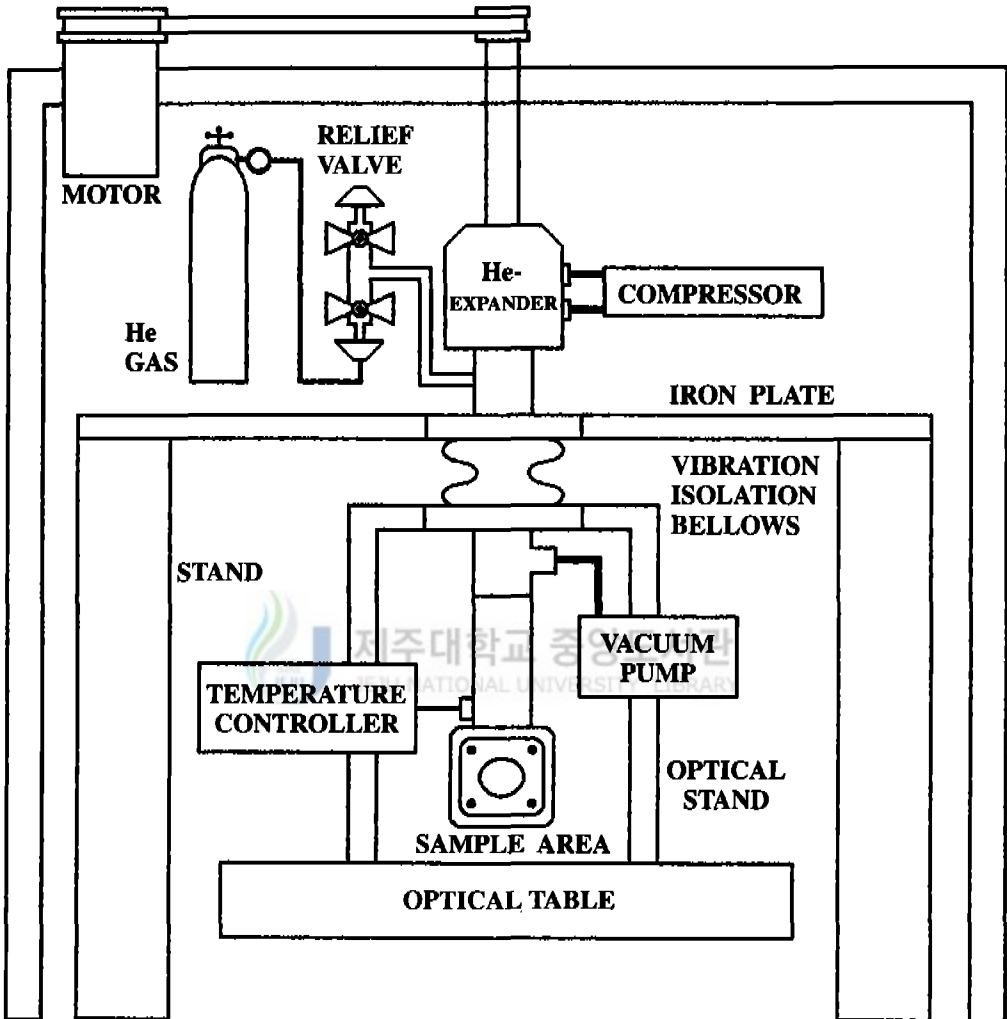


Fig. 3-3. The schematic diagram of low temperature system

그 외의 주변환경에 의한 진동을 줄이기 위해 광학탁자를 설치하였으며, 고정계를 광학탁자에 고정시킴으로써 진동을 최소화하였다. 또한 시료의 교환을 용이하게 함과 동시에 γ 선원과 검출기와의 수평 상태를 유지하기 위하여 모터를 사용하여 시료를 고정시킨 dewar vessel 저온장치의 높낮이를 자동으로 조절하였다. 저온장치의 온도 조절기는 같은 회사 제품의 ADP-F를 사용하였으며 사용온도영역은 20K에서 400K까지이다. 이 때 온도측정 감지는 온도 조절기 내에 있는 silicon diode를 이용 측정하였다.

3. 실험 방법

제조된 각 시료의 회절선을 측정하기 위해 이용한 X선원은 $\text{CuK}\alpha$ (1.5425Å)이다. X선 회절선 측정은 2θ 의 범위가 $10^\circ \sim 90^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속 전압은 30kV이었고 X선의 scan speed는 0.01도/분으로 하였다.

저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 dewar내의 구리로 된 sample holder에 시료를 압축해서 고정시킨후 진공장치를 사용하여 10^{-5} Torr까지 배기시킨 후 측정하였다.

Mössbauer 스펙트럼을 측정할때 γ 선원과 검출기사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는 $\pm 16\text{mm/sec}$ 가 되도록 조절하였다.

IV. 결과 및 논의

1. X-선 회절상

본 실험에서 제작한 $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 의 X-선 회절 상을 상온에서 측정한 결과 모든 시료는 면심입방 구조를 갖는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다(Mitra 등, 1979). x 가 0.0인 시료는 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (731)면에 의한 X선 회절 상을 나타냈으며, 이는 $MgFe_2O_4$ 에 대한 JCPDS card와 비교하여 거의 일치하였다. x 가 1.0인 시료는 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (642)면에 의한 회절 상을 나타냈으며, $NiFe_2O_4$ 에 대한 JCPDS card와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 회절 상은 Fig. 4-1에 나타냈으며, Table 1은 이에 대한 parameter를 나타낸 것이다. Fig. 4-1에서 나타났듯이 (222)면에 의한 회절 상이 x 값의 증가에 따라 증가하였다. 그리고 $x=0.6, 0.8$ 인 경우 (311)면에서 $MgFe_2O_4$ 와 $NiFe_2O_4$ 에 대한 상이 함께 나타나 있음을 보여주었다. 여기서 격자상수는 X-선 회절 상으로부터 찾아낸 2θ , d , h , k , l 값을 이용하여 Nelson-Riley의 외삽함수로 $\cos^2\theta=0$ 이 되도록 최소자승법으로 계산하여 구하였고 이로부터 구한 격자상수 값은 $8.3357\text{ \AA} \sim 8.3750\text{ \AA}$ 이었다. 이와 같은 방법으로 $x=0.0$ 인 시료에 대해 격자상수를 구한 것을 Fig. 4-2에 도시하였다. 일반적으로 알려진 $MgFe_2O_4$ 의 격자 상수값은 8.3600 \AA 정도이며, 시료는 8.3750 \AA 정도로 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 $NiFe_2O_4$ 에 대해 알려진 격자 상수 값은 8.3390 \AA 이고, 이것은 본 실험 data $x=1.0$ 의 격자 상수값 8.3357 \AA 과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다(Alex Goldman). 따라서 Fig. 4-3에 나타난 바와 같이 x 값에 따른 격자 상수의 변화는 x 값이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 현상과도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

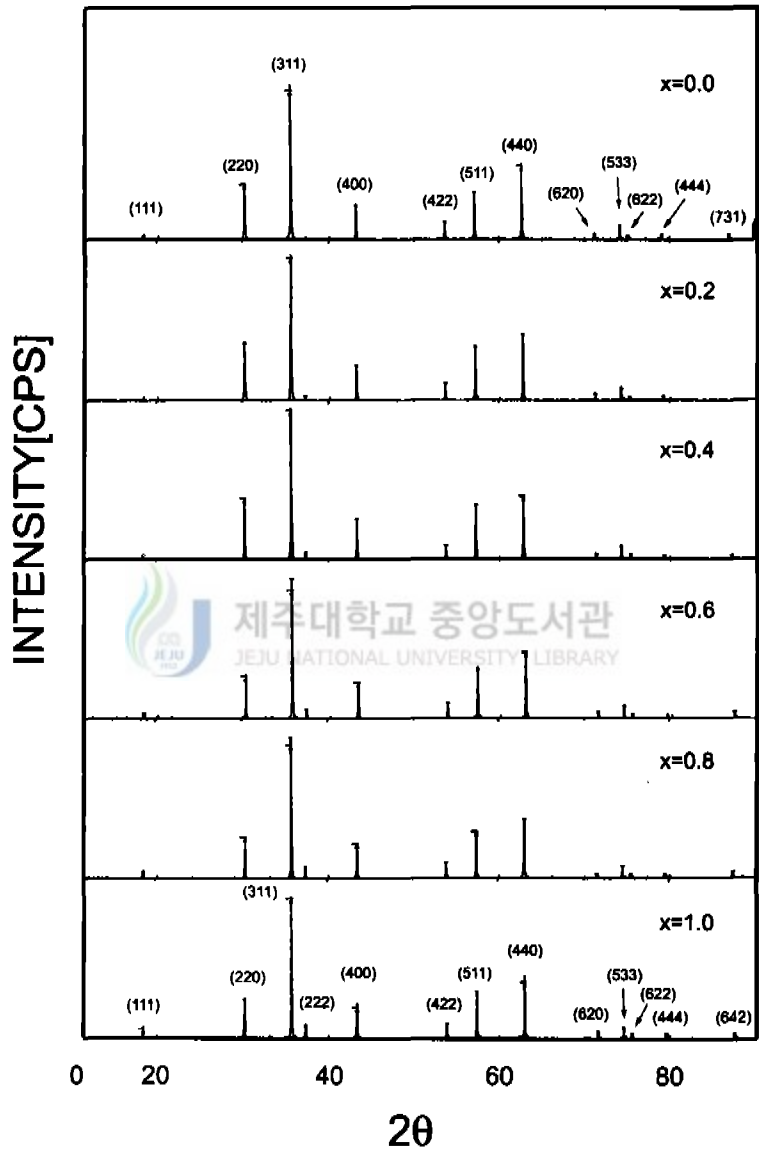


Fig. 4-1. The X-ray diffraction patterns of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) at 300K.

Table 1. (a) Data of X-ray diffractometry for $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4$)

MgFe ₂ O ₄				Ni _{0.2} Mg _{0.8} Fe ₂ O ₄				Ni _{0.4} Mg _{0.6} Fe ₂ O ₄			
2θ	d(Å)	I / I ₀	hkl	2θ	d(Å)	I / I ₀	hkl	2θ	d(Å)	I / I ₀	hkl
18.300	4.8439	2	111	-	-	-	-	18.340	4.8335	3	111
30.140	2.9626	35	220	30.140	2.9626	41	220	30.180	2.9588	40	220
35.500	2.5266	100	311	35.500	2.5266	100	311	35.550	2.5232	100	311
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	37.140	2.4187	3	222	37.220	2.4137	5	222
43.150	2.0948	23	400	43.170	2.0938	25	400	43.230	2.0911	28	400
53.540	1.7102	12	422	53.570	1.7093	13	422	53.640	1.7072	10	422
57.080	1.6122	32	511	57.110	1.6115	39	511	57.180	1.6097	38	511
62.660	1.4814	48	440	62.720	1.4801	47	440	62.810	1.4782	41	440
71.140	1.3242	3	620	71.150	1.3240	5	620	71.260	1.3223	4	620
74.160	1.2776	9	533	74.210	1.2768	8	533	74.310	1.2754	9	533
75.140	1.2633	2	622	75.230	1.2620	2	622	75.350	1.2603	3	622
79.140	1.2092	3	444	79.180	1.2087	3	444	79.300	1.2072	3	444
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
86.930	1.1197	3	731	-	-	-	-	87.140	1.1176	3	731

Table 1. (b) Data of X-ray diffractometry for $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.6, 0.8, 1.0$)

$\text{Ni}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$				$\text{Ni}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$				NiFe_2O_4			
2θ	d(A)	I / I ₀	hkl	2θ	d(A)	I / I ₀	hkl	2θ	d(A)	I / I ₀	hkl
18.370	4.8256	4	111	18.370	4.8256	5	111	18.380	4.8230	4	111
30.230	2.9540	27	220	30.240	2.9531	27	220	30.280	2.9493	28	220
35.610	2.5191	89	311	35.630	2.5177	92	311	-	-	-	-
35.630	2.5177	100	311	35.640	2.5170	100	311	35.670	2.5150	100	311
37.250	2.4119	6	222	37.260	2.4112	8	222	37.290	2.4094	9	222
43.290	2.0883	23	400	43.300	2.0878	22	400	43.340	2.0860	20	400
53.720	1.7049	11	422	53.760	1.7037	11	422	53.820	1.7019	11	422
57.260	1.6076	35	511	57.300	1.6066	30	511	57.370	1.6048	34	511
62.900	1.4763	44	440	62.940	1.4755	42	440	62.990	1.444	38	440
71.350	1.3208	5	620	71.420	1.3197	3	620	71.510	1.3183	5	620
74.430	1.2736	9	533	74.480	1.2729	8	533	74.560	1.2717	8	533
75.410	1.2595	3	622	75.460	1.2587	3	622	75.570	1.2572	3	622
-	-	-	-	79.460	1.2051	2	444	79.570	1.2037	3	444
87.280	1.1161	5	642	87.350	1.1154	5	642	87.470	1.1142	3	642
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

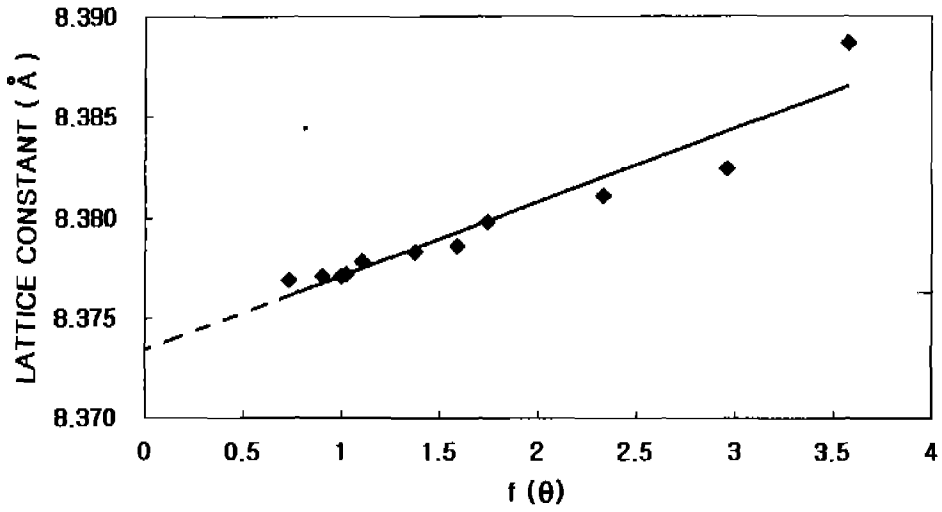


Fig. 4-2. Extrapolation of lattice constants measured for $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4(x=0.0)$

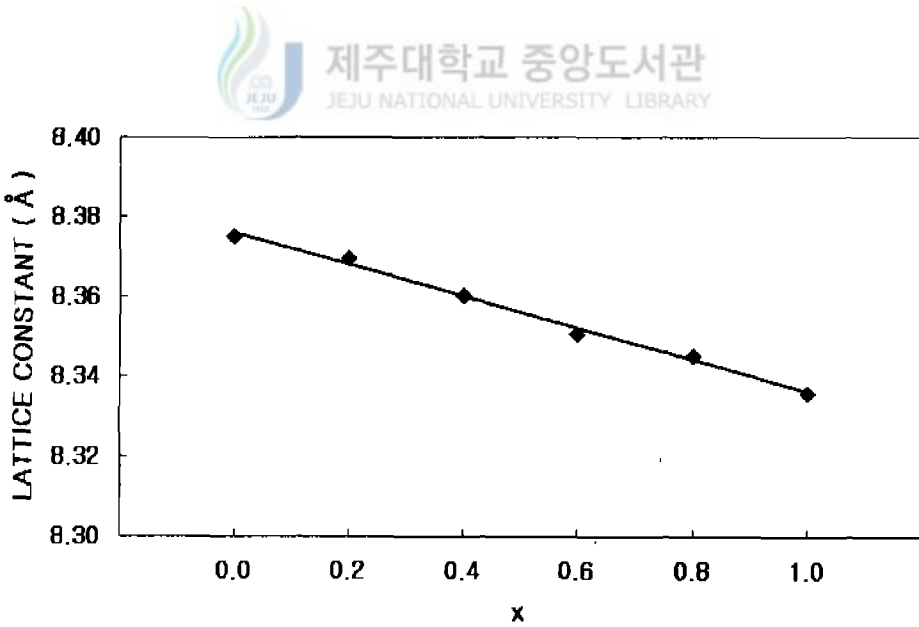


Fig. 4-3. The lattice constants of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a function of x .

2. 조성비에 따른 Mössbauer spectrum

$Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrite의 x 값에 따른 20K와 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 4-4와 Fig. 4-5에 보인 바와 같다. 20K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼에서 모든 시료가 공명흡수선의 끝부분이 뚜렷이 분리된 두 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수선으로 나타났다. x 값이 증가함에 따라 공명흡수선 양끝의 폭이 넓어지는 것으로 보아 Ni이온이 Mg이온보다 더 강한 자성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

X선 회절 상에서 확인한 바와 같이 x 가 0.0인 시료와 $x=1.0$ 인 시료는 각각 $MgFe_2O_4$ 와 $NiFe_2O_4$ 의 구조와 같았다. 따라서 $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 이 두 ferrite의 구조를 이용하여 해석할 수 있었다.

Jani 등(1997)에 의하면 $MgFe_2O_4$ 의 금속 양이온 분포에 대한 구조식은 $(Mg_{0.08}Fe_{0.92})^A[Mg_{0.92}Fe_{1.08}]^B O_4$ 이 된다고 하였다(Purushotham 등, 1998). 일반적으로 Ni 이온은 Mg 이온보다 더 강하게 B자리를 선호하는 것으로 알려져 있으므로 x 가 증가함에 따라 Mg와 Fe이온은 A자리와 B자리에 나누어 분포하게 되며 B자리의 Mg 이온이 감소하여 A자리로 이동한다고 해석할 수 있다(Sattar, 1996),(Tsukimura, 1997). Hiti(1996)에 의하면 $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrite의 AC 전도율에 대한 연구에서 x 값이 증가함에 따라 전도율이 낮아진다고 하였는데 이것은 B자리를 강하게 선호하는 Ni 이온에 의해 Mg가 A자리로 밀려나게 됨에 따라 A자리에 위치하게 되는 Mg 이온에 의한 현상이라고 보고하였다(Lee 등, 1995). 따라서 B자리를 선호하는 Ni이온이 증가함에 따라 A자리로 밀려난 Mg 이온에 의해 전도율이 영향을 받는 것으로 해석할 수 있다.

3. 조성비에 따른 Mössbauer parameter

Mössbauer 스펙트럼을 컴퓨터로 계산할 때 사용한 기본 함수는 Lorentzian 선형

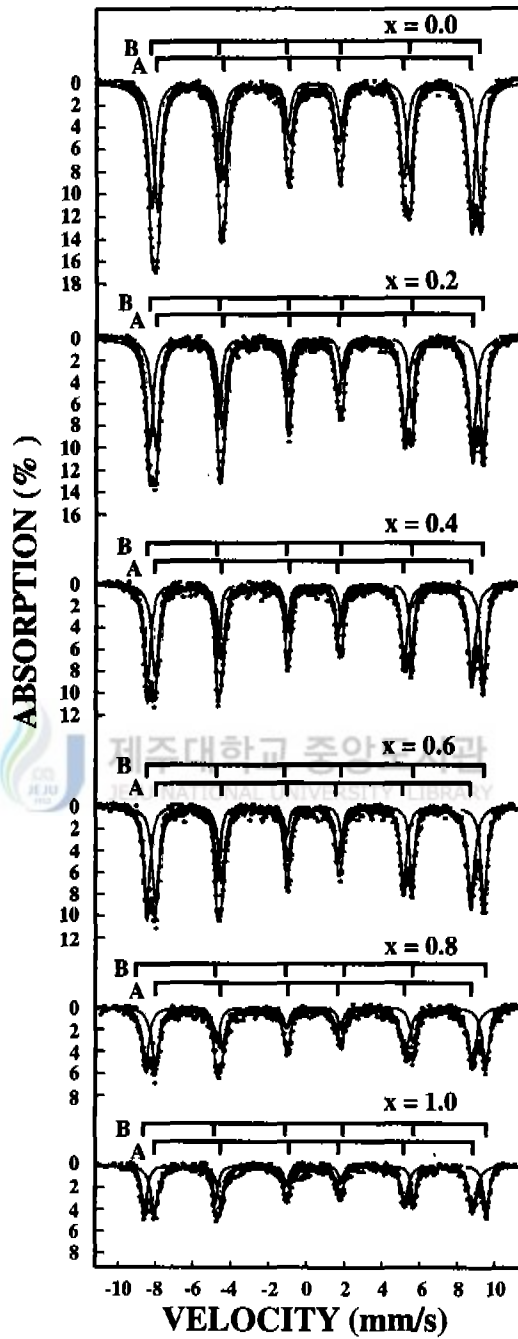


Fig. 4-4. The Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) at 20K

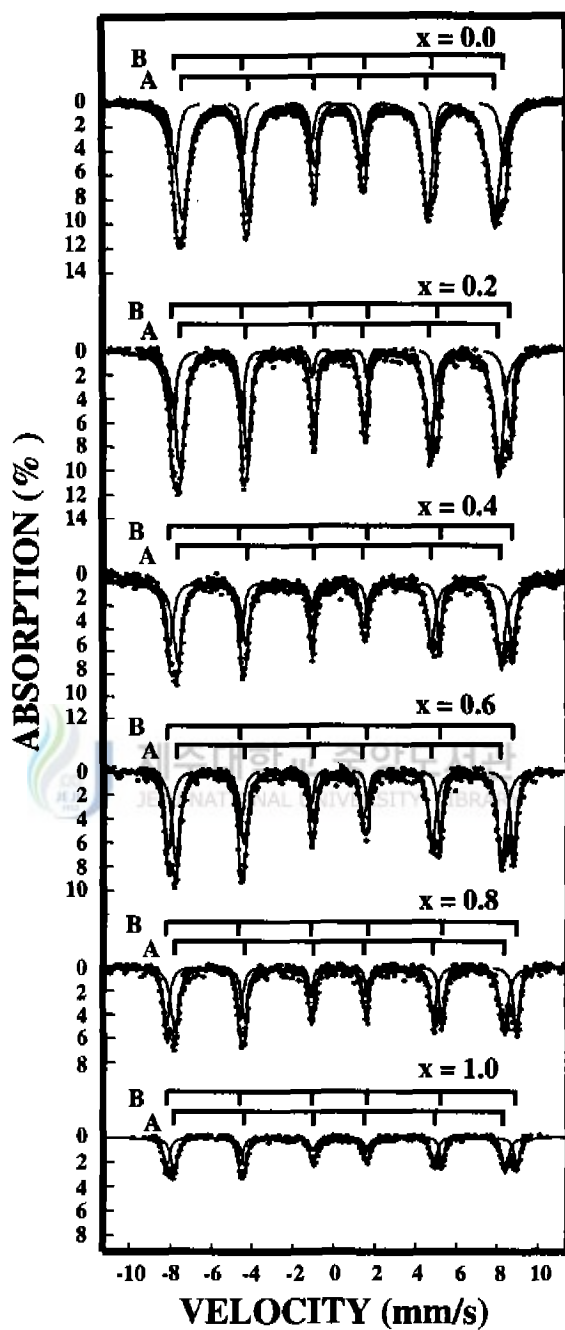


Fig. 4-5. The Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) at 300K

식이다. 본 실험에서 측정된 $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 컴퓨터로 계산한 결과로부터 구한 20K와 300K에서의 isomer shift 값, quadrupole splitting 값, magnetic hyperfine field 및 line width는 Table 2와 Table 3에 나타낸 바와 같다.

1) isomer shift

20K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 x값에 따른 각 자리에서의 isomer shift 값은 Fig. 4-6에서 보인 바와 같이 0.3555mm/sec에서 0.4582mm/sec 사이에 존재하며 x값의 증가에 대해서 변화가 거의 없고 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 또한 x값에 관계없이 팔면체 자리의 isomer shift 값이 사면체 자리의 값보다 크다. 이것은 Van Loef가 밝힌 바와 같이 팔면체 자리에서의 Fe-O의 결합거리가 사면체 자리보다 길기 때문이다. 즉 팔면체 자리의 Fe-O의 결합거리가 길기 때문에 산소의 2p전자에 의한 Fe 이온의 s전자밀도에 대한 기여분이 작으므로 팔면체 자리의 Fe 이온에 의한 $|\psi_A(0)|^2$ 이 사면체 자리보다 작다. 따라서 팔면체 자리에서의 isomer shift 값이 사면체 자리보다 크게 된다(조 등, 1996).

또한 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x값에 따른 각 자리에서의 isomer shift 값은 Fig. 4-7에서 보인 바와 같이 0.2569mm/sec에서 0.3564mm/sec 사이에 존재하며 x값의 증가에 따라 아주 미세하게 증가하는 경향을 가지며 20K에서와 마찬가지로 B자리에 의한 값이 A자리에 의한 값보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 두 온도에 대한 isomer shift 값으로부터 Fe 이온은 3가의 이온으로 이루어져 있음을 알 수 있다(Kim 등, 1999),(Bluncson, 1994).

2) quadrupole splitting

$Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 20K와 300K에서의 quadrupole splitting(Q.S.) 값은 Fig. 4-8와 Fig. 4-9에서 본 바와 같이 -0.0108mm/sec에서 0.0478mm/sec 사이에 존재하며 x값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다. 일반적으로 quadrupole splitting 값은 전기장 기울기(EFG)의 영향을 크게 받으며, spinel 구조를 갖는 결정체의 전기장 기울기는 산소 이온의 위치 편이도인 산소 편이도와 격자상수 a와 관계가 있다(Gutlich

Table 2. Mössbauer parameter of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ system at 20K

x	I.S.(mm/sec)		Q.S.(mm/sec)		H_{hf} (kOe)		Γ (mm/sec)
	A 자리	B 자리	A 자리	B 자리	A 자리	B 자리	
0.0	0.3736	0.4443	-0.0046	0.0478	513.088	537.634	0.859
0.2	0.3582	0.4575	0.0031	0.0236	515.672	543.984	0.845
0.4	0.3629	0.4550	0.0100	0.0214	515.997	547.664	0.762
0.6	0.3680	0.4619	0.0342	0.0356	516.022	549.867	0.809
0.8	0.3555	0.4552	0.0165	0.0295	516.239	554.076	0.718
1.0	0.3617	0.4582	0.0275	0.0224	518.353	557.702	0.728

Table 3. Mössbauer parameter of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ system at 300K

x	I.S.(mm/sec)		Q.S.(mm/sec)		H_{hf} (kOe)		Γ (mm/sec)
	A 자리	B 자리	A 자리	B 자리	A 자리	B 자리	
0.0	0.2760	0.3480	-0.0060	0.0275	470.155	495.340	0.549
0.2	0.2770	0.3564	-0.0017	0.0213	480.584	507.486	0.636
0.4	0.2659	0.3524	0.0075	0.0134	487.353	515.701	0.730
0.6	0.2633	0.3448	-0.0046	0.0039	490.805	519.445	0.688
0.8	0.2569	0.3430	-0.0058	0.0218	495.769	526.785	0.722
1.0	0.2626	0.3556	-0.0108	0.0129	498.055	526.869	0.872

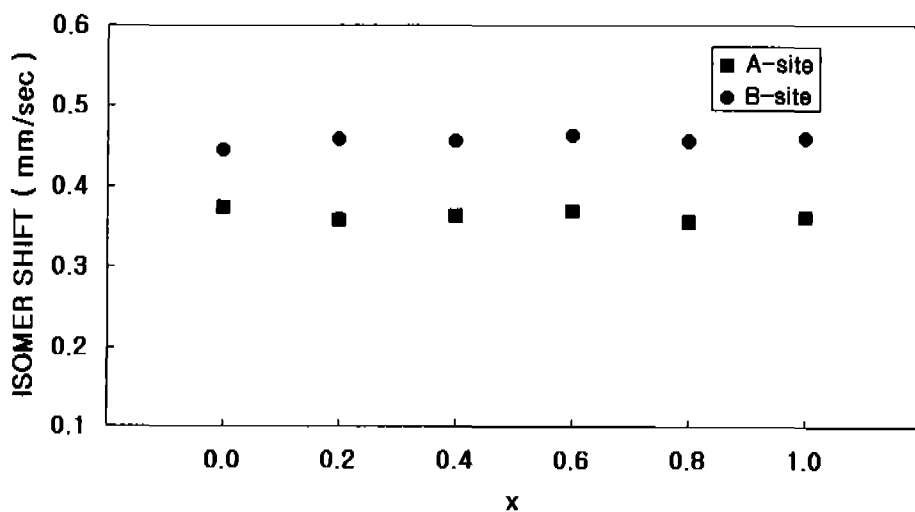


Fig. 4-6. The isomer shift of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ as a function of x at 20K.

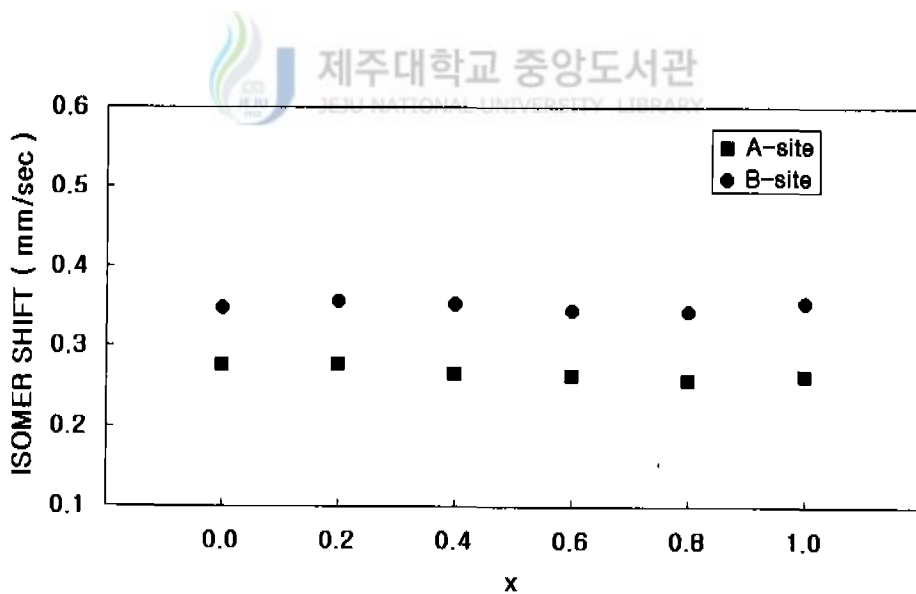


Fig. 4-7. The isomer shift of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ as a function of x at 300K.

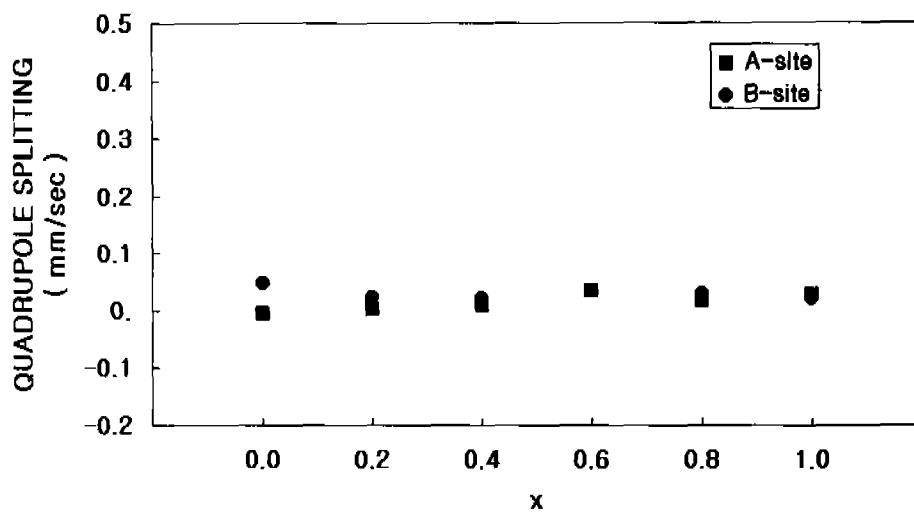


Fig. 4-8. The quadrupole splitting of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a function of x at 20K.

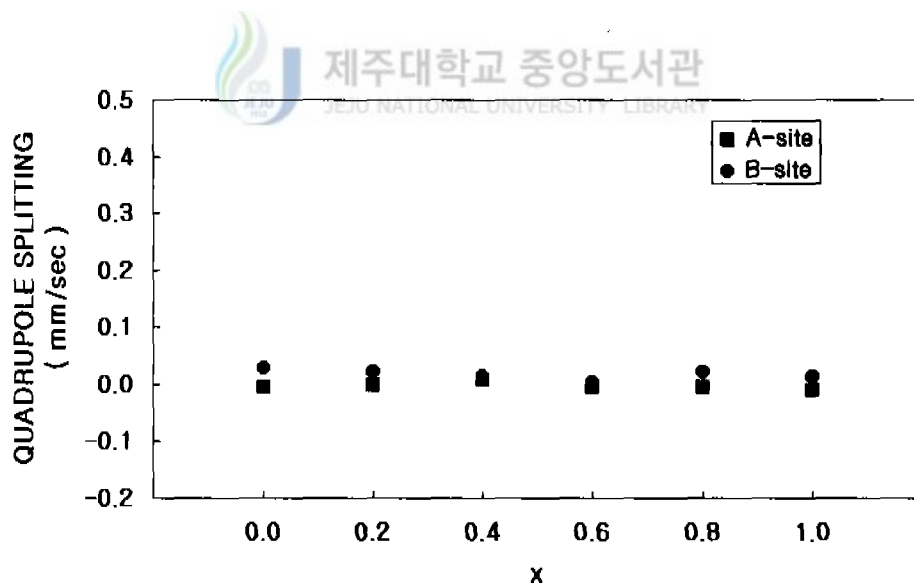


Fig. 4-9. The quadrupole splitting of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a function of x at 300K.

등, 1984). 그러나 전기장 기울기는 a^3 에 반비례하며 Ni와 Mg의 격자상수 값의 차이가 그리 크지 않으므로 격자상수 값의 변화는 무시할 수 있고, x값에 따른 quadrupole splitting 값의 변화는 산소 편이도에 의한 영향으로 설명된다. ferrite에서의 전기장 기울기와 산소 편이도와의 관계는 많은 사람들에 의해 연구되어 왔으며 특히 Hudson과 Whitfield는 산소 편이도가 증가하면 전기장 기울기가 감소한다는 사실을 보고한 바가 있다. 일반적으로 계산된 Ni에 대한 산소 편이도 값이 $u=0.380$ 이고 Mg의 산소 편이도 값이 $u=0.381$ 이므로 quadrupole splitting 값의 변화가 거의 없는 현상과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

3) magnetic hyperfine field

Fig. 4-10과 4-11은 x값에 따른 $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 의 초미세자기장(H_{hf})값을 나타낸 것이다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 초미세자기장(H_{hf})은 20K에서는 513.088kOe~557.702kOe범위에 존재하며, 300K에서는 470.155kOe~526.869kOe 범위에 존재함을 알 수 있었다. 초미세자기장(H_{hf})은 x값이 증가함에 따라 증가함을 보여주고 있었는데 이것은 Ni가 Mg보다 강한 자성을 띠고 있는 사실과 일치하였다. 또한 두 온도에서 측정한 결과 모두 팔면체 자리의 H_{hf} 값이 사면체 자리의 H_{hf} 값보다 크다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 ferrite의 자기적 성질은 금속 양이온의 종류나 자리 분포도에 따라 민감하게 변한다. Neel은 ferrite의 두 자리에 모두 자성이온이 존재하는 경우에는 두 자리에 존재하는 이온의 총 자기 스핀이 collinear하게 배열되어 A-A와 B-B 상호작용에 의한 준강자성을 갖는다고 하였다. 그러나 Yafet과 Kittel은 실제로 ferrite의 두 자리에 존재하는 이온의 총 자기 spin은 collinear하지 않으며, 한 쪽 자리의 총 자기 spin에 대해 기울어지게 발생하여 A-A, B-B 상호작용외에 A-B 상호작용이 자기적 성질에 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

이러한 Yafet - Kittel의 기울어짐 현상은 특히 혼합형 ferrite에서 많이 발생한다고 알려져 있다. 따라서 이 시료의 경우 Yafet과 Kittel의 자기구조에 의한 자기적 성질로 해석하는 것이 타당하다.

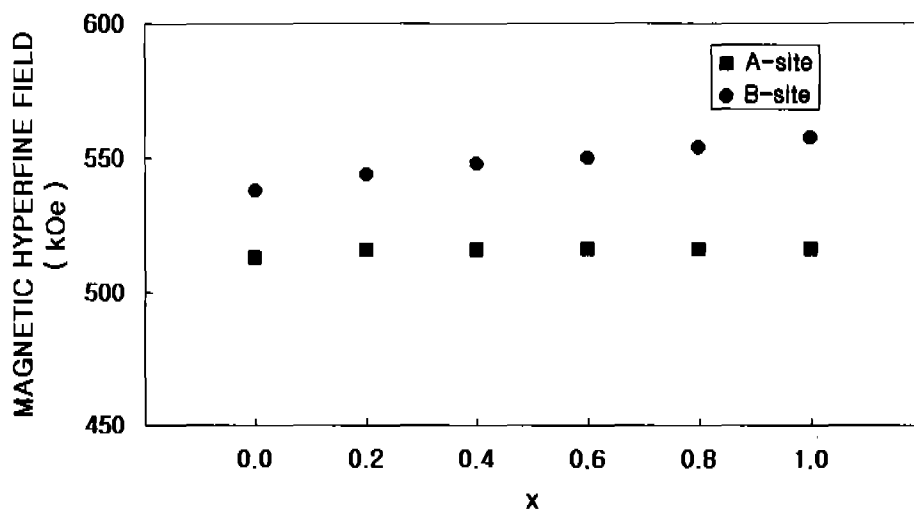


Fig. 4-10. The magnetic hyperfine field of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ as a function of x at 20K.

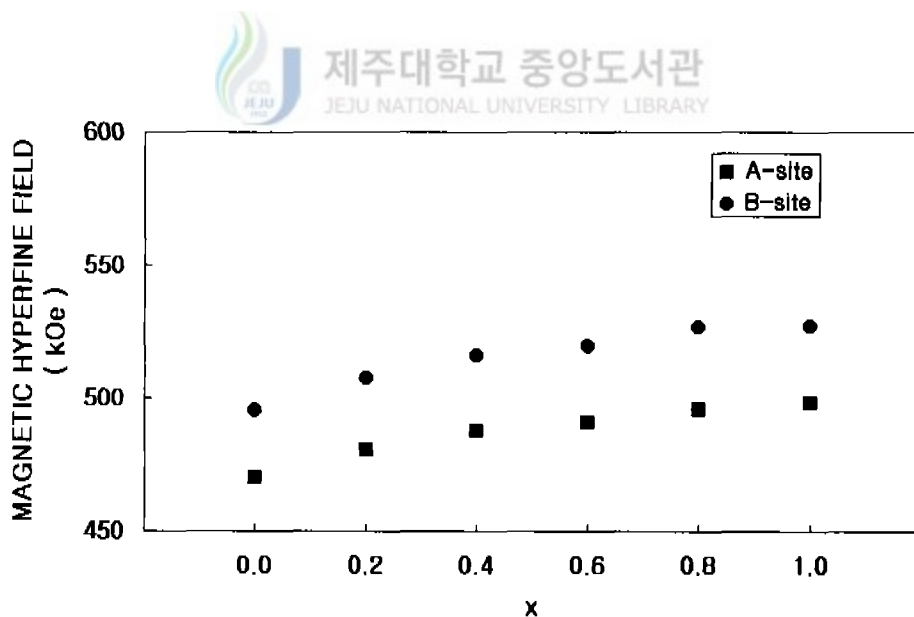


Fig. 4-11. The magnetic hyperfine field of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ as a function of x at 300K.

4. 자기전이온도

자기적 상변화를 알아보기 위해 고온영역에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 Fig 4-12에 나타내었다. 이 그림에서 나타낸 바와 같이 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 조성비에 따른 자기전이온도는 각각 650K~675K($x=0.0$), 700K~725K($x=0.2$), 725K~750K($x=0.4$), 775K~800K($x=0.6$), 825K~850K($x=0.8$), 850K~875K($x=1.0$)의 온도범위에서 존재하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 알려진 Mg이온의 자기전이온도는 700K이고, Ni이온은 860K정도로 알려져 있으므로 실험 data와 거의 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이때 x 값에 따른 자기전이온도의 변화는 Fig 4-13에서 나타난 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 자기전이온도가 높아지는 것으로 보아 Ni의 함량이 증가함에 따라 높은 온도에서 자기적 상변화가 일어나는 현상과 잘 일치하고 있었다.

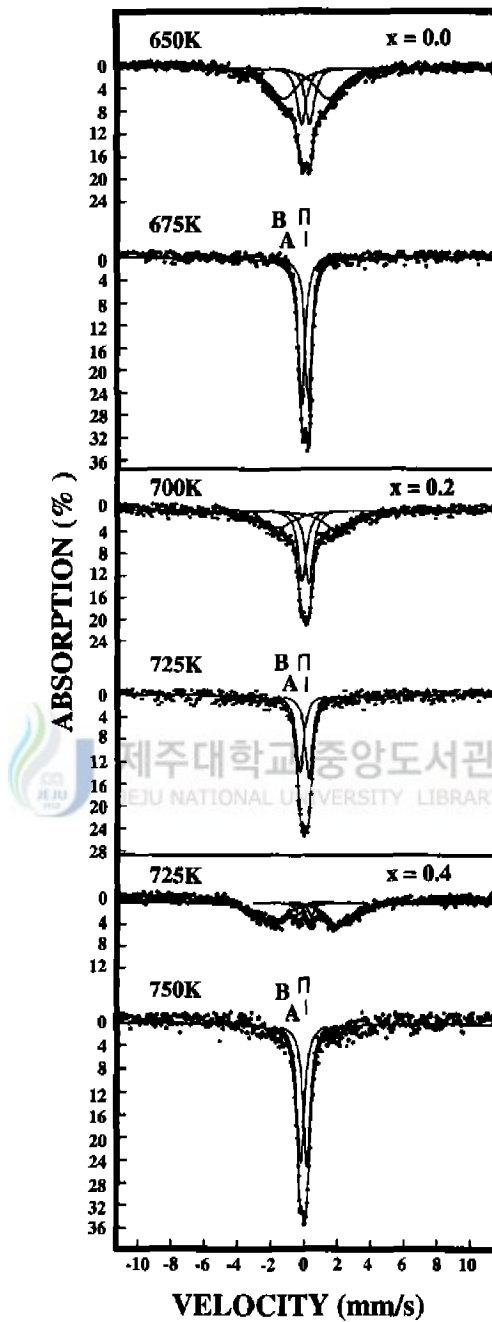


Fig. 4-12(a) The Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at high temperature for $x=0.0, 0.2, 0.4$.

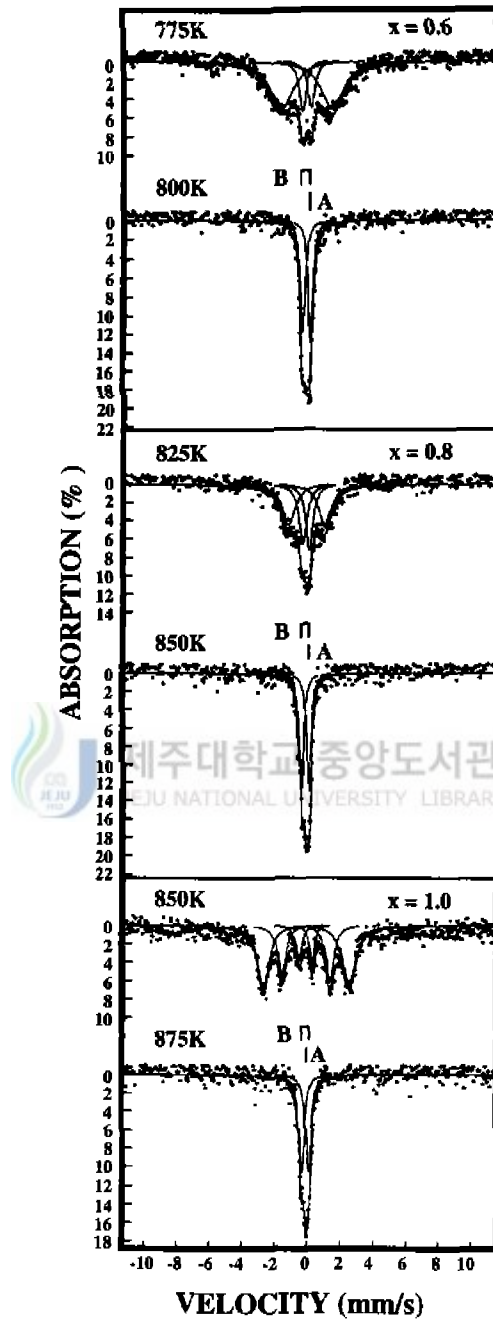


Fig. 4-12 (b) The Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at high temperature for $x=0.6, 0.8, 1.0$.

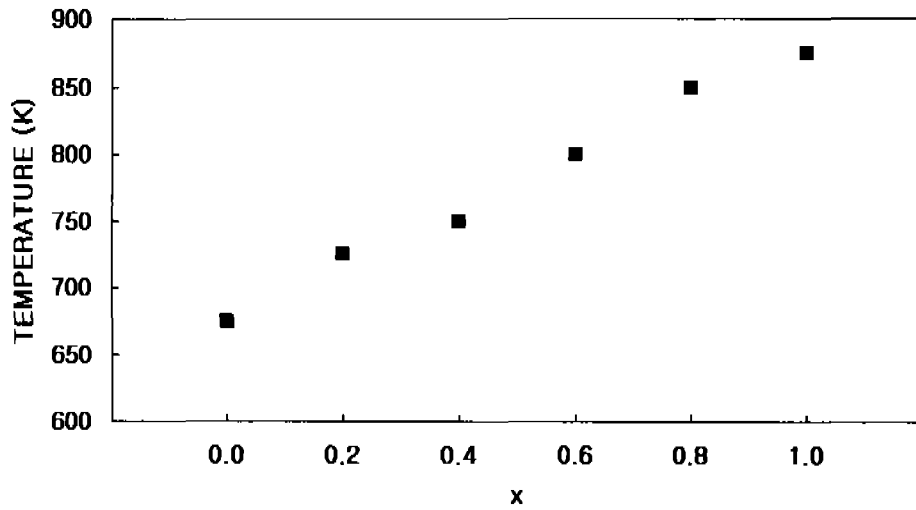


Fig. 4-13. The magnetic transition temperature of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a function of x .

V. 결 론

본 연구는 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

X-선 회절 상은 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (642), (731)면에 의한 회절 상을 나타냈으며, $x=0.0$ 인 MgFe_2O_4 와 $x=1.0$ 인 NiFe_2O_4 에 대한 JCPDS card와 비교할 때 거의 일치함을 알 수 있었다. 이것으로 부터 x 값에 관계없이 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 spinel 단일상만 존재함을 알았다. X선 회절상 으로부터 구한 격자상수는 8.3750 Å ~ 8.3357 Å까지 선형적인 감소를 나타냈으며 이것은 NiFe_2O_4 격자 상수값인 8.3390 Å에서 MgFe_2O_4 격자 상수값인 8.3600 Å 의 값과 거의 일치한다.

isomer shift 값은 0.2569mm/sec에서 0.3564mm/sec 의 범위에 존재하는 것으로 보아 Fe^{3+} 임을 알 수 있고, 조성비에 대해서는 뚜렷한 변화가 없다. 또한 사면체 자리의 isomer shift 값이 팔면체 자리의 값보다 작은 것은 Fe-O결합거리가 팔면체 자리의 것이 크기 때문인 것으로 해석된다. quadrupole splitting 값은 거의 변화없이 -0.0108mm/sec에서 0.0478mm/sec사이에 존재하며 전기장 기울기에 영향을 미치는 산소 편이도의 값이 $x=0.0$ 인 경우와 $x=1.0$ 에서 같다는 사실과 잘 일치함을 알 수 있었다. 20K에서의 초미세자기장 값은 513.088kOe에서 557.702kOe 사이에서 분포되며, 300K에서는 470.155kOe에서 526.869kOe사이에서 x 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 알았다.

또한 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 에 대한 고온 영역의 실험결과는 $x=0.0$ 인 경우 675K, $x=1.0$ 인 경우 875K에서 자기 상변화가 일어나고 있음을 볼 수 있었고 조성비에 대한 자기전이 온도는 점점 증가하였다. 이는 일반적으로 알려진 MgFe_2O_4 의 자기전이온도 값인 700K와 NiFe_2O_4 의 자기전이온도 값인 860K와 근사하게 일치함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Alex Goldman. Modern Ferrite Technology.
- Amer. M. A., 1995. Mössbauer , Infrared, and X-ray studies of the Mn-Zn ferrites. Phys. Stat. Sol(a), 151 : 205-214.
- Amer M. A. and O. M. Hamed. 1995. ^{57}Fe Mössbauer and infrared studies of the system. Hyperfine Interaction, 96 : 99-109.
- Bhosale, D. N., N. D. Choudharri, S. R. Sawant, R. D. Kale and P. P. Bakare. 1998. Synthesis of High Permeability Cu-Mg-Zn Ferrites Using Oxalate Precursors. IEEE. Transactions on Magnetics, 34(2). 535~541.
- Bhosale, D. N., S. R. Sawant, G. V. Gopalkrishnan and R. S. Chougule. 1998. Bulk magnetic studies on Cu-Mg-Zn ferrite. J. Mater. Sci., 9 : 331-336.
- Bluncson, C. R., G. K. Thompson and B. J. Evans. 1994. ^{57}Fe Mössbauer investigations of manganese-containing spinels. Hyperfine Interaction, 90 : 353-358
- Cser. L., 1968. Mössbauer study of hyperfine fields in Mn-Zn ferrites. Phys. Stat. Sol., 27(131). 131~138.
- El-Hiti, M. A., 1996. AC electrical conductivity of Ni-Mg ferrites. J. Phys. D. 29 : 501-505.
- El-Hiti, M. A. and M. A. Ahmed. 1998. Dielectric behaviour of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. Mater. Sci. Technol., 14.(19). 19~24.
- Gutlich, P., K. M. Hasselbach, H. Rummel and H. Splering. 1984. Ni Mössbauer spectroscopy of magnetic hyperfine interaction in nickel spinels. J. Chem. Phys., 81(3). 1396~1403.
- 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(15). 2082~2084.

- Jani, N. N., Bimal S. Trivedi, H. H. Joshi and R. G. Kulkarni. 1997. Magnetic properties of the mixed spinel $Mg_{1+x}Mn_xFe_{2-2x}O_4$. *Hyperfine Interactions*, 110 : 227-237.
- Joshi, H. H., P. B. Pandya and R. G. Kulkarni. 1993. Mössbauer study of Co-Zn ferrites prepared by CO-precipitation techniques. *Solid State. Commun.*, 86(12). 807~809.
- 조익한 · 양재석 · 김웅찬 · 강신규. 1996. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4(0 \leq x \leq 1)$ Ferrite의 자기적 성질연구. *J. Korean Magn. Sci.*, 6(6). 397~404.
- Kim, C. S., Y. S. Yi and K. T. Park. 1999. Growth of ultrafine Co-Mn ferrite and magnetic properties by a sol-gel method. *J. Appl. Phys.*, 85(8). 5223~5225.
- Ko, J. D., 1992. A study on the magnetic properties of the $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ by Mössbauer spectroscopy. Ph. D. Thesis.
- Laarj, M., S. Kacim and B. Gillot. 1996. Cationic distribution and oxidation mechanism of trivalent Manganese ions in submicrometer $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ spinel ferrites. *Solid State Chem.*, 125 : 67-74.
- Lee, D. Y., S. I. Cho, H. J. Shon and W. D. Hurr. 1995. The electromagnetic properties of Mg-Mn ferrites. *J. Korean. Magn. Soc.*, 5(5). 552~555.
- Lee, S. W., and C. S. Kim. 1995. Atomic migration in mixed ferrite $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. *J. Korean Magn. Soc.*, 5(5). 778~781.
- Leung, L. K., B. J. Evans and A. H. Morrish. 1973. Low-Temperature Mössbauer study of a Nickel-Zinc ferrite : $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$. *Phys. Rev.(B)*, 8(1). 29~43.
- Mitra, R., R. K. Puri and R. G. Mendiratta. 1979. Magnetic and electrical properties of hot-pressed Ni-Zn-Li ferrites. *J. Mat. Sci.*, 27 : 1275-1279.
- Moris Cohen, 1978. *Elements of X-ray Diffraction*(Addison-Wesley, America)
- Purushotham, Y., M. Singh, S. P. Sud and P. Venugopal Reddy. 1998. Electrical and elastic behavior of In and Al substituted Mg-Mn ferrites. *International J. Modern Phys. B.*, 12(22). 2247-2262.

- Sattar, A. A., A. H. Wafik and K. M. Kandil. 1996. The effect of sintering temperature on microhardness and Barkhausen jumps of Ni and Mg ferrites. *J. Appl. Phys.*, 29 : 25-28.
- Tang, H., Y. W. Du, Zi-qiang Qiu and J. C. Walker. 1987. A study of the magnetic properties of cobalt ferrite-cobaltd zinc ferrite particles. *J. Appl. Phys.*, 61(8). 3886~3888.
- Tsukimura, K., S. Sasaki and N. Kimizuka. 1997. Cation distributions in Nickel ferrites. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(6A) 3609~3612.
- Uchida Rokakuho. 1991. X-ray Diffraction Analysis.

감사의 글

본 논문이 이루어지기까지 끊임없는 지도와 격려를 해 주신 고정대 교수님께 깊은 감사를 드리며, 본 논문을 심사하는 과정에서 지도와 조언을 아끼지 않으신 홍성락, 김두철 교수님께도 감사드립니다. 아울러 대학원생과 조교로서 너무도 부족한 제게 많은 질책과 격려를 해주신 최치규, 현남규, 류재연, 김용주, 유영훈 교수님께도 감사드립니다.

밤새가며 실험을 도와준 최원준 학형, 어려울 때 따뜻하게 격려를 해주신 윤태건 선생님, 군복무 전까지 하루도 쉬지 않고 논문작업을 도와준 선규에게 고맙다는 인사를 드립니다.

사적이든 공적인 일이든 부탁할 때마다 웃으면서 도와준 호정어와 역봉이, 그리고 함께 공부하는 자성물리실험실 식구들과 대학원생들께도 고마움을 전합니다.

무엇보다도 제가 어려울 때나 기쁠 때나 사랑으로 보살펴주신 부모님과 친정 식구들께 감사드리며, 학위과정동안 묵묵히 지켜봐 주신 시부모님께도 감사드립니다. 그리고 우울할 때는 웃음을 주고, 바쁠 때는 가정주부가 되어준 사랑하는 남편에게 이 모든 것을 드립니다.