

Mössbauer 분광법을 이용한 Ni-Cd Ferrite의 미시적 연구

홍치유·백승도

동국대학교 물리학과

최 달 하

한림대학교 물리학과

이 경 행

상지대학 물리학과

홍 성 락

제주대학교 물리학과

문 용 식

경원대학교 물리학과

(1989년 4월 21일 받음)

Ceramic sintering 방법으로 제작한 $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)의 X-ray 회절선과 80~900 K의 온도영역에서 측정된 Mössbauer spectrum을 분석하였다. Ni-Cd ferrite의 격자상수는 Cd 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, Mössbauer spectrum과 parameter의 온도의존성을 조사한 결과 자기전이온도(T_c)는 Cd 농도가 증가함에 따라 감소하고, Debye 온도(θ_D)는 Cd 농도에 따른 의존성이 없다.

I. 서 론

산화물 자성체인 ferrite는 $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ 의 분자식으로 이루어져 있으며, octahedral site와 tetrahedral site가 공존하는 spinel 구조를 갖는다. 여기서 M은 Fe, Ni, Mn, Co, Cu, Mg, Zn, Cd 등의 금속이온이며, 이 중 Zn과 Cd는 tetrahedral site를 나머지 금속이온들은 octahedral site를 선호한다. 특히 M이 두 가지 이상의 금속이온들로 혼합되어 있는 ferrite를 혼합형 ferrite라 부르며, 한 가지의 M만 포함된 ferrite보다 우수한 자기적 성질을 나타낸다.⁽¹⁾

Mössbauer 분광법에 의한 혼합형 ferrite의 연구는 Ni-Zn, Fe-Zn, Mn-Zn, Mg-Zn, Cu-Zn 등과 같이

이 논문은 1988년도 문교부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

주로 Zn이 혼합된 ferrite에 관해서 이루어져 왔다.^(2,6) Cd는 Zn과 마찬가지로 tetrahedral site를 선호하므로 Zn 대신 Cd가 함유되더라도 Zn이 혼합된 ferrite와 유사한 자기적 성질을 나타낼 것이다. 그러나 Cd가 함유된 혼합형 ferrite에 관한 연구는 매우 미흡한 실정이다.^(7,8)

이에 본 연구에서는 Ni-Cd 혼합형 ferrite를 제작하여 X-ray 회절선으로 구조를 확인하고, 80~900 K의 온도영역에서 Mössbauer spectrum을 측정하여, spectrum의 모양과 center shift 값, quadrupole splitting 값, magnetic hyperfine field 및 공명흡수면적의 온도의존성을 조사하였다. 그리고 이들로부터 구할 수 있는 center shift 값의 온도변화율과 자기전이온도(T_c) 및 Debye 온도(θ_D)의 Cd 농도의존성을 조사하였다.

II. 실험

Ni-Cd ferrite의 조성비에 따른 표현식 $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 를 이용하여 x 값이 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1이 되는 6개의 시료를 제작하였다. 시료제작에 사용한 시약은 독일 Merck 사의 CdO(99%)와 일본 Kishida 사의 NiO(99%) 및 Shinyo pure Chemicals 사의 Fe_2O_3 (95%)이었으며, 이 시약들을 위의 조성비에 맞도록 정확히 평량하여 ball mill을 사용하여 고루 혼합하였다. 시약을 혼합할 때, 시약들이 ball이나 ball container에 엉겨붙는 것을 방지하고 시약이 원활히 혼합될 수 있도록 하기 위해 ethyl alcohol을 첨가하였다. 혼합이 끝난 시약을 200°C에서 건조시켜 ethyl alcohol을 제거한 후, 유압기를 사용하여 pellet으로 만들어 ceramic sintering 방법으로 소결시켰다. 이 때 소결온도는 950~1100°C, 소결시간은 15시간이었으며 공기분위기 상태였다.

소결된 시료들의 X-ray 회절선은 Phillips사의 X-ray diffractometer($CuK\alpha$)를 사용하여 powder 방법으로 측정하였다. Mössbauer spectrum은 Austin사의 등가속도형 Mössbauer spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이 때 사용한 γ 선원은 rhodium에 dope 시킨 Co^{57} 이었으며, 흡수체는 powder로 만든 시료와 BN(boron nitride) powder를 혼합하여 disk 형태로 만들어 사용하였다. 저온 실험시에는 Austin사의 저온용 dewar와 Air Product사의 digital temperature controller(APD-G)를 사용하였고, 고온 실험시에는 Austin사의 vacuum furnace와 automatic temperature controller(s-8)를 사용하였다. 시료의 Mössbauer spectrum은 80~900 K의 온도영역에서 100 K 간격으로 측정하였고, spectrum의 모양이 변화되는 온도부근에서는 25 K 간격으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-ray 회절선

시료의 X-ray 회절선을 측정된 결과 Cd 농도에 관계없이 모두 spinel의 단일상만 존재하는 다결정 상태이며, Nelson-Riley의 외삽법⁹⁾을 이용하여 구한 격자상수(a)는 x 가 0인 시료는 8.302Å이고 x 가 1인 시료는 8.719Å로서 이미 알려진 $NiFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ 의 격자상수와 잘 일치하였다. 또한 Cd 농도에 따른 격자상수(a)는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Cd 농도가 증가함에 따라

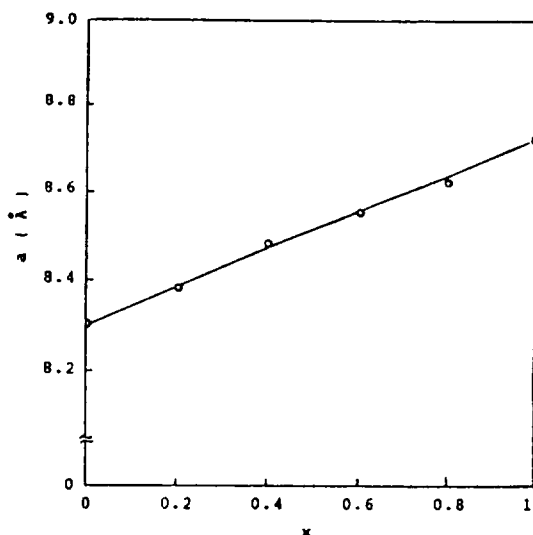


Fig. 1. The lattice constant (a) of $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ as a function of Cd concentration x .

선형적으로 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 Cd 농도의 증가에 따른 격자상수(a)의 증가현상은 Cd 이온의 반경(0.97Å)이 Ni 이온의 반경(0.69Å)보다 크기 때문이며, 이것은 P. Muthukumarasamy 등의 실험결과와 잘 일치한다.⁸⁾

2. Mössbauer Spectrum

80~900 K의 온도영역에서 측정된 시료의 Mössbauer spectrum은 Fig. 2~7에 보인 바와 같으며, 혼합형 ferrite의 Mössbauer spectrum은 온도에 따라 그 모양이 민감하게 변한다는 사실이 잘 알려져 있다.¹⁰⁾ Ni-Cd ferrite 중 Cd가 전혀 포함되지 않은 x 가 0인 시료의 Mössbauer spectrum은 Fig. 2처럼 온도의 변화에 관계없이 모두 Zeeman splitting에 의한 공명흡수선을 보인다. 이것은 octahedral site와 tetrahedral site에 존재하는 Fe에 의한 두 쌍의 Zeeman splitting에 의한 것으로 해석할 수 있다. 이 때 80 K에서는 두 쌍의 공명흡수선이 잘 분리되어 나타나며, 고온으로 갈수록 심하게 중첩되어 마치 한 개의 Zeeman splitting에 의한 공명흡수선인 것처럼 보인다. 그러나 Cd의 농도인 x 가 0.2, 0.4, 0.6인 시료의 Mössbauer spectrum은 Fig. 3~5처럼 각각 800, 500, 80 K 부근에서 superparamagnetic relaxation 효과나 electronic relaxation 효과로 설명할 수 있는¹¹⁾ spectrum의 완화현상을 보인 후, 900, 650, 100 K에서 quadrupole splitting에 의한 공명흡수선으로 변화된

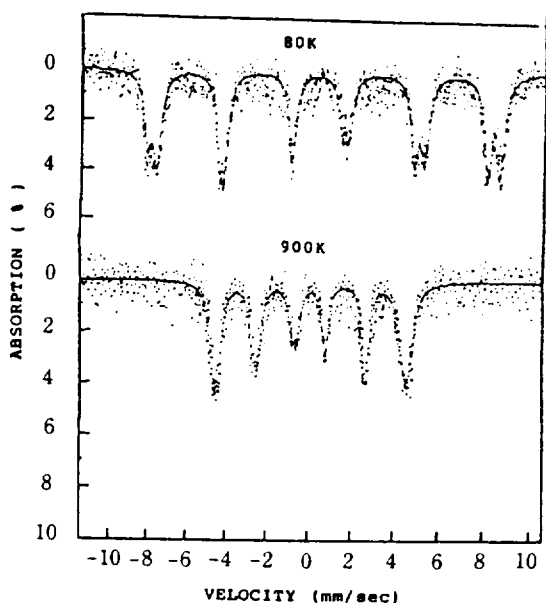


Fig. 2. The Mössbauer spectra of NiFe_2O_4 at 80K and 900K.

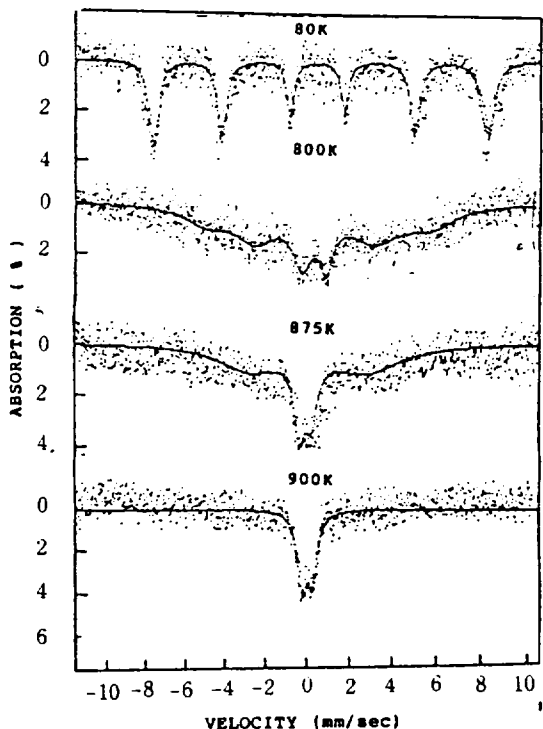


Fig. 3. The Mössbauer spectra of $\text{Cd}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at 80K, 800K, 875K and 900K.

다. 이것은 이 시료들의 자기적 성질이 준강자성에서 상자성으로 변화되었기 때문이며, 특히 자기전이 이후에

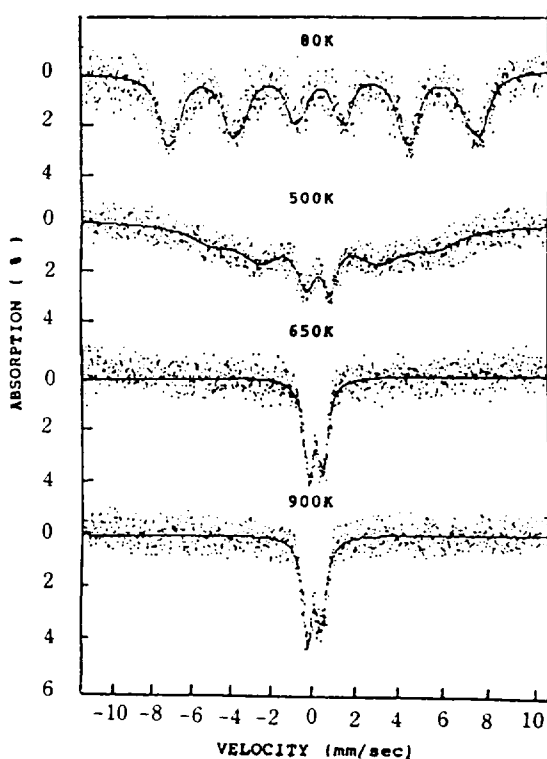


Fig. 4. The Mössbauer spectra of $\text{Cd}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at 80K, 500K, 650K and 900K.

나타난 공명흡수선의 흡수선 강도가 비대칭적인 것은 tetrahedral site의 Fe에 의한 단일 공명흡수선이 중첩되었기 때문이다.¹⁰⁾ 끝으로 x 가 0.8, 1인 시료의 Mössbauer spectrum은 Fig. 6, 7에서 보인 바와 같이 온도의 증가에 따른 spectrum의 모양은 큰 변화가 없이 흡수율만 감소되는 quadrupole splitting에 의한 공명흡수선으로 나타났으며, 여기서 흡수선의 강도가 비대칭적인 이유도 위에서 설명한 바와 같이 octahedral site와 tetrahedral site의 Fe에 의한 공명흡수선이 중첩되었기 때문이다.¹¹⁾

3. Mössbauer Parameters

각 온도에서 측정된 시료의 Mössbauer spectrum을 Lorentzian 선형식에 맞추어 computer fitting을 하여 parameter들을 구하였다. computer fitting은 각 금속이온의 site 분포에 따른 식 $(\text{Cd}_x\text{Fe}_{1-x})^{II}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x})^{IV}\text{O}_4$ 에 따라, 각 공명흡수선의 면적을 octahedral site : tetrahedral site = $(1+x) : (1-x)$ 로 하고, 각 site에 의한 공명흡수선의 선풍은 동일한 값이 되도록 하여 흡수선의 위치 $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6$ 를 구하였다. 이렇게 구한 Mössbauer parameter들은 Table

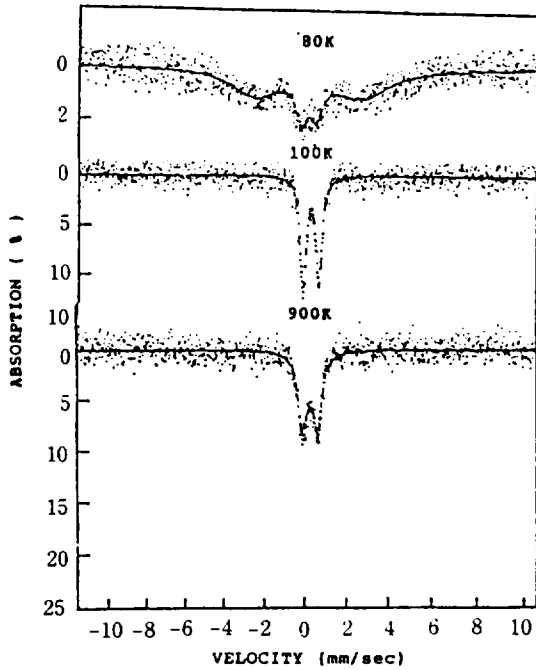


Fig. 5. The Mössbauer spectra of $Cd_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$ at 80K, 100K and 900K.

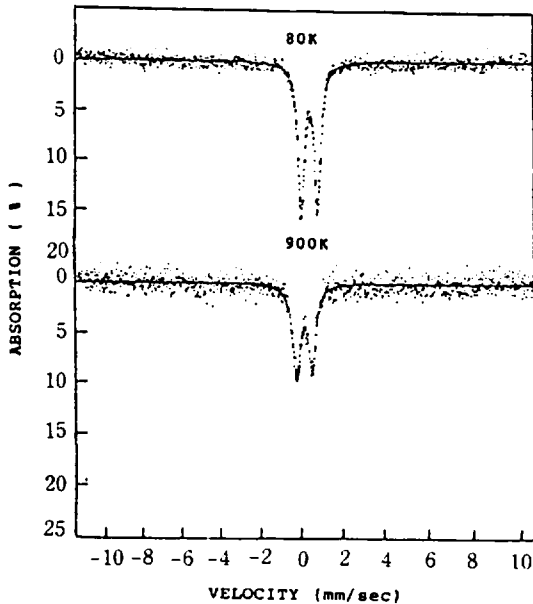


Fig. 6. The Mössbauer spectra of $Cd_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$ at 80K and 900K.

1에 보인 바와 같으며, 여기서 속도눈금과 zero 속도는 자연철을 기준으로 하여 정하였다.

먼저 center shift (C.S.) 값은 Cd 농도와 site 에 관계없이 상온에서 0.2085~0.5951 mm/sec 의 값을 가지

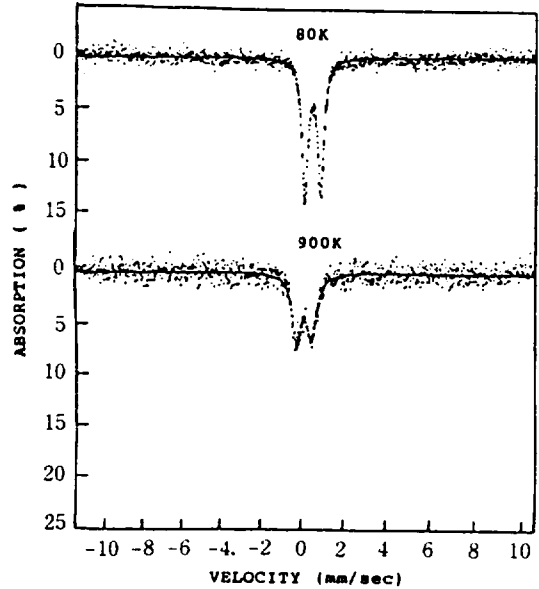


Fig. 7. The Mössbauer spectra of $CdFe_2O_4$ at 80K and 900K.

며, 이는 시료내에 존재하는 Fe 이온이 Fe^{3+} 의 상태임을 보여준다.¹²⁾ 또한 300 K 이상의 온도에서는 center shift 값이 온도증가에 따라 선형적으로 감소하며, 이것은 2nd order Doppler shift 에 의한 현상으로 생각된다. 이 때 center shift 값의 온도에 따른 변화율은 $-5.789 \times 10^{-4} \sim -3.160 \times 10^{-4}$ mm/sec, K 의 값을 가지며, site 나 Cd 농도에 따른 뚜렷한 의존성은 보이지 않는다. quadrupole splitting (Q.S.) 값은 6선의 경우에는 $1/4(V_6 - V_5 + V_1 - V_2)$ 의 식으로, 2선의 경우에는 $(V_2 - V_1)$ 의 식으로 계산하였으며, 이 값들은 site 나 Cd 농도에 관계없이 온도에 따른 변화를 나타내지 않는다. 이것은 시료내의 Fe 이온이 Fe^{3+} 상태임을 고려하면 Fe 와 O 의 결합상태가 열적인 영향을 크게 받지 않는 것으로 해석할 수 있다.¹³⁾ Zeeman splitting 에 의한 공명흡수선을 나타내는 시료의 magnetic hyperfine field (H_{hf}) 값은 온도증가에 따라 site 에 관계없이 모두 감소하며, 특히 Mössbauer spectrum 이 완화현상을 나타내는 온도구간에서 급격히 감소하여 공명흡수선이 quadrupole splitting 에 의한 공명흡수선으로 바뀌는 온도에서 zero 가 된다. 또한 온도에 관계없이 octahedral site 의 H_{hf} 값이 tetrahedral site 의 H_{hf} 값보다 큰 것은 octahedral site 의 Fe-O 의 결합거리가 tetrahedral site 보다 더 길기 때문이다.¹⁴⁾ 각 시료의 공명흡수 면적은 온도가 증가함에 따라 감소하며, 특히 온도에 따라 spectrum 의 모양이 변하는 x 가 0.2, 0.4인 시료의

Table 1. The Mössbauer parameters of $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ with temperature.
(unit; C.S. = mm/sec, Q.S. = mm/sec, H_{hf} = kOe, AREA = arb.)

Sample	T(K)		80	200	300	400	500	600	700	800	900
	Parameter										
NiFe ₂ O ₄	C.S.	B-site	0.4066	0.3876	0.3520	0.2972	0.2459	0.1870	0.1478	0.1065	0.0623
		A-site	0.3206	0.3110	0.2803	0.2524	0.2160	0.1610	0.1281	0.0810	0.0521
	Q.S.	B-site	0.1036	0.0983	0.1126	0.0934	0.0963	0.1123	0.0967	0.0947	0.1021
		A-site	0.0879	0.0945	0.0722	0.1155	0.0872	0.0877	0.0901	0.0894	0.0858
	H_{hf}	B-site	540.3	532.2	519.6	498.1	470.2	440.9	402.0	357.0	287.7
		A-site	518.7	505.6	487.2	470.6	445.0	424.2	384.5	337.3	271.7
	AREA		9.9963	9.5120	8.4109	8.7091	7.9723	6.8545	6.7087	6.5099	6.3998
Cd _{0.2} Ni _{0.8} Fe ₂ O ₄	C.S.	B-site	0.3479	0.3313	0.3106	0.2745	0.2410	0.1866	0.1438	PELAXATION EFFECT	0.1145
		A-site	0.3109	0.3034	0.2734	0.2335	0.1873	0.1440	0.1091		0.0876
	Q.S.	B-site	0.1105	0.1204	0.1285	0.1185	0.1070	0.1096	0.1105		0.5047
		A-site	0.1215	0.1194	0.1089	0.1205	0.1121	0.0973	0.1032	—	
	H_{hf}	B-site	505.4	495.2	478.0	462.6	426.8	393.0	337.5	—	
		A-site	487.6	476.3	455.7	430.1	396.4	360.3	304.9	—	
	AREA		6.7243	6.4125	6.3770	6.1362	5.9790	6.0196	5.3421	4.9236	2.0169
Cd _{0.4} Ni _{0.6} Fe ₂ O ₄	C.S.	B-site	0.4137	0.3826	0.3551	0.3194	RELAXATION EFFECT	—	—	—	—
		A-site	0.3758	0.3556	0.3266	0.2894					
	Q.S.	B-site	0.1120	0.1224	0.1132	0.1167					
		A-site	0.1027	0.1145	0.1166	0.1065	—	—	—		
	H_{hf}	B-site	487.8	462.5	433.4	362.2	—	—	—		
		A-site	460.7	432.7	389.1	335.7	—	—	—		
	AREA		8.3520	8.0567	7.9443	7.4206	8.4004	6.2378	3.4194	3.3329	3.3061
Cd _{0.6} Ni _{0.4} Fe ₂ O ₄	C.S.	B-site	RELA-0.6263	0.5951	0.5532	0.5191	0.4639	0.4193	0.3472	0.3077	
		A-site	XATION0.5324	0.5023	0.4426	0.3967	0.3161	0.2873	0.2438	0.1873	
	Q.S.	B-site	EFFECT0.8635	0.8910	0.8984	0.8861	0.8630	0.8752	0.8389	0.8644	
		AREA	6.8964	6.1210	5.7856	6.1432	6.0956	6.4114	5.9877	5.2143	4.8708
Cd _{0.8} Ni _{0.2} Fe ₂ O ₄	C.S.	B-site	0.5103	0.4968	0.4580	0.4075	0.3605	0.2959	0.2371	0.2077	0.1547
		A-site	0.2756	0.2408	0.2085	0.1614	0.1019	0.0492	-0.0189	-0.0690	-0.1353
	Q.S.	B-site	0.7902	0.8012	0.7982	0.7988	0.7992	0.7880	0.7886	0.7770	0.7657
		AREA	6.6342	6.4728	6.6298	6.1842	5.9131	5.4012	5.1614	4.6224	4.5019
CdFe ₂ O ₄	C.S.	B-site	0.5423	0.5172	0.4796	0.4116	0.3467	0.3103	0.2382	0.1951	0.1198
		Q.S.	B-site	0.7345	0.7531	0.7643	0.7576	0.7444	0.7486	0.7642	0.7345
	AREA		6.0100	5.7452	5.5094	5.4905	5.5231	5.0392	4.5610	4.3735	3.9288

경우에는 spectrum의 모양이 변하는 온도영역에서 급속히 감소한다. 이러한 자기전이현상에 따른 Mössbauer spectrum의 공명흡수 면적의 급격한 변화는 R. S. Preston 등과 V. G. Bhide 등의 연구 사실과 잘 일치하며, 이러한 현상은 자기전이온도 부근에서 결합에너지에 심한 변화가 있기 때문이다.^(15,16)

4. 자기전이온도와 Debye 온도

Ni-Cd ferrite의 온도에 따른 Mössbauer spectrum의 모양변화와 H_{hf} 값 및 공명흡수 면적의 변화를 이용하

여 자기전이온도를 구하였다. 또한 spectrum의 모양이 온도에 따라 변하지 않는 시료의 Debye 온도(θ_D)를 공명흡수 면적과 온도의 관계식 $\ln(\text{area}) = -(6E_h/k_B\theta_D)T$ 를 사용하여 구하였다. 여기서 E_h 은 되튠에너지, k_B 는 Boltzman 상수, T 는 시료의 절대온도이다. 이렇게 구한 시료의 자기전이온도와 Debye 온도는 Table 2와 같다. 여기서 자기전이온도는 Cd 농도가 증가함에 따라 감소하며, 이것은 혼합형 ferrite에서 비자성이온이 증가하면 자기전이온도가 낮아진다는 사실과 잘 일치한다.⁽¹⁷⁾ 그러나 Ni-Cd ferrite의 Debye 온도는 Cd 농도

Table 2. The magnetic transition temperature (T_c) and Debye temperature (θ_D) of $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$.

Sample	T_c (K)	θ_D (K)
$NiFe_2O_4$	$T_c > 900$	438.6
$Cd_{0.2}Ni_{0.8}Fe_2O_4$	$875 < T_c < 900$?
$Cd_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$	$625 < T_c < 650$?
$Cd_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$	$80 < T_c < 100$	523.0
$Cd_{0.8}Ni_{0.2}Fe_2O_4$	$T_c < 80$	450.5
$CdFe_2O_4$	$T_c < 80$	406.8

에 따른 뚜렷한 의존성이 나타나지 않았다.

IV. 결 론

Ceramic sintering 방법으로 제작한 다결정 Ni-Cd ferrite의 X-ray 회절선으로부터 구한 격자상수와 80~900 K의 온도영역에서 구한 Mössbauer parameter의 온도의존성으로부터 얻은 결과는 다음과 같다.

- 1) Ni-Cd ferrite의 격자상수는 Cd 농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가한다.
- 2) Ni-Cd ferrite의 center shift 값은 site와 Cd 농도에 관계없이 온도가 증가함에 따라 감소하며, center shift 값의 온도변화율은 Cd 농도에 따른 의존성이 없다.
- 3) Ni-Cd ferrite의 quadrupole splitting 값은 site와 Cd 농도에 관계없이 온도에 따른 의존성이 없으며, magnetic hyperfine field 값과 공명흡수 면적은 온도 증가에 따라 감소한다.
- 4) Ni-Cd ferrite의 자기전이온도는 Cd 농도가 증가하면 감소하고, Debye 온도는 Cd 농도에 따른 뚜렷한 의존성이 없다.

참 고 문 헌

[1] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applica-*

tions (John Wiley & Sons, New York, 1984).

- [2] S. C. Bhargava, N. Zeman, *Phys. Rev.*, **B21**, 1726 (1980).
- [3] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, and R. G. Srivastava, *Phys. Rev.*, **B14**, 2041 (1976).
- [4] A. H. Morrish, P. E. Clark, *Phys. Rev.*, **B11**, 278 (1975).
- [5] R. G. Kulkarni, H. H. Joshi, *Solid Stat. Comm.*, **53**, 1005 (1985).
- [6] V. U. Patil, R. G. Kulkarni, *Solid Stat. Comm.*, **31**, 551 (1979).
- [7] N. A. Eissa, A. A. Bargat, and M. K. Fayek, *J. Phys.*, **7**, 2209 (1977).
- [8] P. Muthukumarasamy, T. Nagarajan, and A. Narayanasamy, *Phys. Stat. Sol.*, **(a)64**, 747 (1981).
- [9] J. B. Nelson, D. P. Rily, *Proc. Phys. Soc.(London)*, **57**, 160 (1945).
- [10] C. M. Srivastava et al., in *Ferrites, Proceedings of the International Conference*, edited by H. Watanabe et al. (Center for Academic Publications, Japan, 1981).
- [11] J. K. Srivastava, K. Muraleedharan, and R. Vijayaraghavan *Phys. Lett.*, **A104**, 482 (1984).
- [12] L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 98 (1961).
- [13] T. Komatsu, N. Soga, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5926 (1980).
- [14] V. G. Bhide, Bhide, *Mössbauer Effect and its Applications* (Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi, 1973).
- [15] R. S. Preston, S. S. Hanna, and J. Heberle, *Phys. Rev.*, **128**, 2207 (1962).
- [16] V. G. Bhide, G. K. Shenoy, *Phys. Rev.*, **143**, 309 (1966).
- [17] S. Krupicka, P. Novak; in *Ferromagnetic Materials* Vol. 3 edited by E. P. Wohlfarth (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, New York, Oxford, 1982).

Microscopic Study on Ni-Cd Ferrite by Mössbauer Spectroscopy

Chi Yhou Hong and Seung Do Baek
Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715

Dal Ha Choi
Department of Physics, Hallym University, Chunchon 200-010

Kyung Haeng Lee
Department of Physics, Sang Ji College, Wonju 220-130

Sung Rak Hong
Department of Physics, Jeju University, Cheju 690-121

Yong Sik Moon
Department of Physics, Kyungwon University, Songnam 461-200

(Received: April 21, 1989)

In this study, the Mössbauer spectra of $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$), prepared by a ceramic sintering method, were investigated in the temperature range of 80K~900K. The X-ray diffraction patterns of the all samples show the single phase spinel structure and the lattice constant increases linearly as increasing Cd concentration. The center shift values of the all samples decrease as increasing temperature regardless of Fe site, but the quadrupole splitting values are independent of the temperature. The magnetic hyperfine field and resonant absorption area decrease as increasing temperature. From the temperature dependence of the Mossbauer parameters, it is concluded that the magnetic transition temperature decrease as increasing Cd concentration and the Debye temperature is independent of Cd concentration.