

Ni_{1-x}Cd_xFeAlO₄의 구조 분석 및 Mössbauer 효과

고정대*, 홍성락*

Structure Analysis and Mössbauer Effect of Ni_{1-x}Cd_xFeAlO₄

Jeong-Dae Ko*, Sung-Rak Hong*

Summary

The crystal structure and magnetic properties of the Ni_{1-x}Cd_xFeAlO₄ (0≤x≤1) have been investigated by means of X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The samples(0≤x≤1) have been prepared by the ceramic sintering method. The X-ray diffraction pattern shows that the crystal structure of the samples is of a cubic spinel type. The lattice constant has been found by extrapolation using the Nelson-Riley function and it increases slightly from 8.3209 Å to 8.6189 Å with Cd concentration. Mössbauer spectra of Ni_{1-x}Cd_xFeAlO₄ have been taken at 80K and 300K. The Mössbauer spectra for x≤0.3 show a superposition of two sextets and a paramagnetic doublet at room temperature, a relaxation behavior for 0.6≤x≤0.8, and a paramagnetic quadrupole doublet for x≥0.9. The cation distribution for x=0 is determined to [Fe_{0.75}Al_{0.25}]^A[NiFe_{0.25}Al_{0.75}]^BO₄ with the help of peak intensities. The superparamagnetic doublet for x≤0.3 seems to be due to the superparamagnetic clustering effect.

서 론

Spinel ferrite는 space group Fd 3m (O_h⁷)에 속하는 cubic 구조를 이루고 있다. 이러한 ferrite의 Bravais 격자는 면심 입방 구조로 되어있고 단위 cell에는 8개의 ferrite 분자가 존재하며 각각의 분자는 7개의 이온으로 구성되어지고 따라서 단위 cell에는 총 56개의 이온이 존재한다. (Cullity 1972, Goldman 1990, Henry 등 1969, Standly 1972) 일반

적으로 그 화학식은 MO·Fe₂O₃ (M=Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺)으로 표현되며 tetrahedral site (A-site)와 octahedral site (B-site)가 공존하는 spinel 구조를 이루고 있다. (Verwey and Heilmann 1947, Verwey 등 1947) 이러한 cubic spinel 구조는 inverse spinel과 normal spinel로 구분되며 이에 따라 자기적 성질이 다르게 나타난다. 즉 ferrite의 2+ 금속 이온인 M이 Zn이나 Cd인 경우에는 normal spinel 구조를 형성하며 상자성을 나타내는 반면, Zn과 Cd를 제외한 다른 금속 이온들은 inverse spinel 구조를 형성하고 준강자성을 나타낸

* 자연과학대학 물리학과 (Dept. of Physics, Cheju Univ. Cheju-do, 690-756, Korea)

다. (West 1984) 이와같은 한 종류의 2+ 금속 이온으로 구성된 ferrite들에 대한 기본적 물성 연구는 많이 이루어져 왔다. (Kirsch 등 1974, Woude 등 1968) 2+ 금속 이온이 두 종류 이상 혼합되어 있는 경우 2+ 금속 이온의 종류와 각 site에서의 분포상태에 따라 ferrite의 성질이 민감하게 변한다는 사실이 알려진 후 혼합형 ferrite에 대한 연구가 급속히 진전되었다. (Igarashi 등 1977, Baldha 1984) 특히 Ni-Zn, Mn-Zn과 같은 혼합형 ferrite의 Mössbauer spectrum 연구가 활발히 진행되어 2가의 금속 이온인 Ni와 Zn 또는 Mn과 Zn의 혼합비에 따른 자기적 성질의 변화에 대한 조사가 이루어져 왔다. 또 Zn, Cd 등이 포함된 혼합형 ferrite의 자기적 성질에 매우 큰 영향을 미친다는 사실이 알려지면서 이에 대한 자기구조가 밝혀지고 있다. (Srivastava 등 1976, Aliev 등 1983)

이와 더불어 최근에는 Fe 이온 대신 다른 비자성 이온이 대치된 ferrite의 성질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. (Osborne 등 1984) 혼합형 spinel 구조의 ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가하면 ferrite의 magnetic moment는 감소하지만 frequency response는 더 높은 영역으로 증가하는데 이 때문에 더 높은 주파수 영역에도 사용 가능한 transformer 등의 응용에 이용될 수 있다.

Maxwell 등 (1953) 은 $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ ($0 \leq x \leq 2$) ferrite에서 x 가 증가함에 따라 unit cell이 선형적으로 감소하는 것을 관찰하였고, Al 이온이 점자 octahedral site로 이동하여 total magnetization을 감소시킨다고 보고한 바 있으며 Kulshreshtha (1986)는 $NiFeAlO_4$ ferrite에 대한 Mössbauer 연구로부터 상온에서 magnetic interaction의 약화에 의한 broad한 sextet와 함께 superparamagnetic Fe^{3+} 이온에 의한 2개의 peak가 공존한다고 보고하였다.

그러나 spinel ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가한 혼합형 ferrite에 대한 연구는 전무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 Ni-Cd ferrite를 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 구조식으로 하여 Ni와 Cd의 조성비 x 를 0.0에서 부터 1.0까지 0.1간격으로 변화시키며 ceramic sintering법으로 제작하고 X-ray 회절선을 상온에서 측정하여 시료의 구조와 x 값에 따른 격자상수의 변화를 조사한 후 80K와 300K 온도에서 Mö

ssbauer spectrum을 측정하였다.

재료 및 방법

본 실험에서는 미국 Aldrich사의 Fe_2O_3 (99%)와 일본 Junsei사의 고순도의 Al_2O_3 , NiO, 일본 Yakuri사의 CdO (99%)를 사용하여 3가의 Fe중 하나가 Al로 대치된 Ni-Cd ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는 구조식 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 에서 x 를 0에서 1까지 0.1 간격으로 변화시켰으며, 각 시약은 digital 천칭을 사용하여 $10^{-3}g$ 까지 정확하게 평량하였다. 평량한 시약들은 막자 사발을 이용하여 혼합하였으며, 시약들의 혼합이 잘 이루어지도록 하기위해 ethylalcohol을 첨가하였다. 시약이 충분히 혼합된 후 혼합된 시약을 자연 건조시켜 ethylalcohol을 제거하였다. 혼합된 시료들은 소결시 반응도를 비교하기 위해 일부는 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 21mm, 두께 5mm 정도의 pellet 형태로 만들고, 일부는 분말 상태로 crucible에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 muffle furnace 내에서 공기 분위기로 소결시켰다. CdO의 증발 온도가 700°C 부근이기 때문에 너무 급격히 소결온도를 올리게 되면 CdO가 반응이 일어나기 전에 증발할 우려가 있기 때문에 600°C에서 8시간 동안 1차 소결하였고, 각 시료당 막자 사발을 이용하여 고무 섞은뒤 pellet과 분말에 의한 시료를 각각 분말 상태로 나누어, crucible에 담아 1150°C에서 24시간 2차 소결한 후 자연냉각시켰다. 초기에 pellet과 분말로 시작한 두 가지의 ferrite를 비교한 결과 두 시료의 Mössbauer spectrum이 모두 Fe_2O_3 에 의한 공명 흡수선이 나타나지 않고 분명한 spinel의 공명 흡수선을 보였으며 이로부터 초기 시료의 유압기에 의한 내부 압력이 시약의 반응에 그다지 관여하지 않은 것을 알 수 있었다. 소결된 ferrite를 powder로 만들어 X-ray 회절선 측정용 시료로 사용하였고, ferrite powder와 Boron Nitride (Merck 사) powder를 혼합하여 직경 21mm 두께 1mm의 disk 형으로 성형하여 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. 이 과정에 대한 block diagram을 Fig. 1에 나타내었다.

소결된 시료들의 X-ray 회절선은 Jeol사의 X-ray diffractometer ($CuK\alpha$)를 사용하여 분말법으로 측정하였고 Mössbauer spectrum은 Austin사의 등가속도

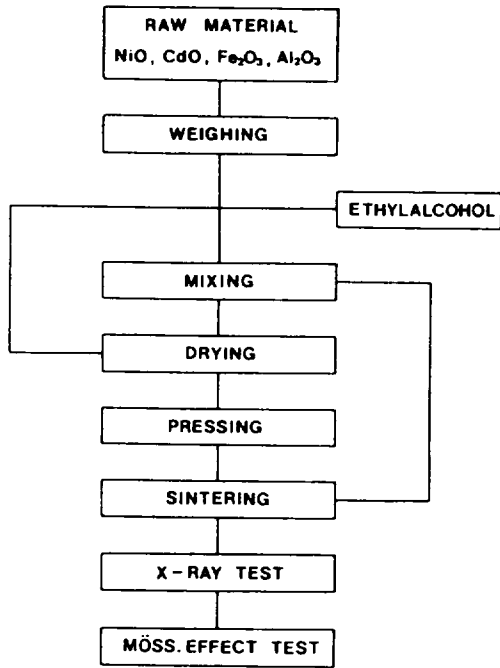


Fig. 1. Block diagram of the experimental procedure.

형 Mössbauer spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이 때 사용한 γ 선원은 rhodium에 dope시킨 10mCi Co^{57} 이었다. 저온실험시에는 Air Product사의 저온용 dewar를 사용하였다.

결과 및 고찰

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 X-ray 회절선을 상온에서 측정 한 결과 Fig. 2와 같은 회절 peak를 나타냈으며, 이것으로부터 모든 시료는 face-centered cubic 구조를 갖는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다. 이와같이 측정된 X-ray 회절선을 ASTM card와 비교하여 x값에 따른 구조를 확인한 결과 x가 0.0인 시료에서 뚜렷이 나타나던 (111)면과 (400)면에 의한 회절 peak가 x값의 증가에 따라 사라지는 반면, (220)면에 의한 회절 peak는 x값의 증가에 따라 증가하는 것으로 보아 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ferrite가 Cd함량의 증가에 따라 inverse spinel에서 normal spinel 구조로 변화된다는 것을 잘 입증하고 있다. Fig. 3에서 보는

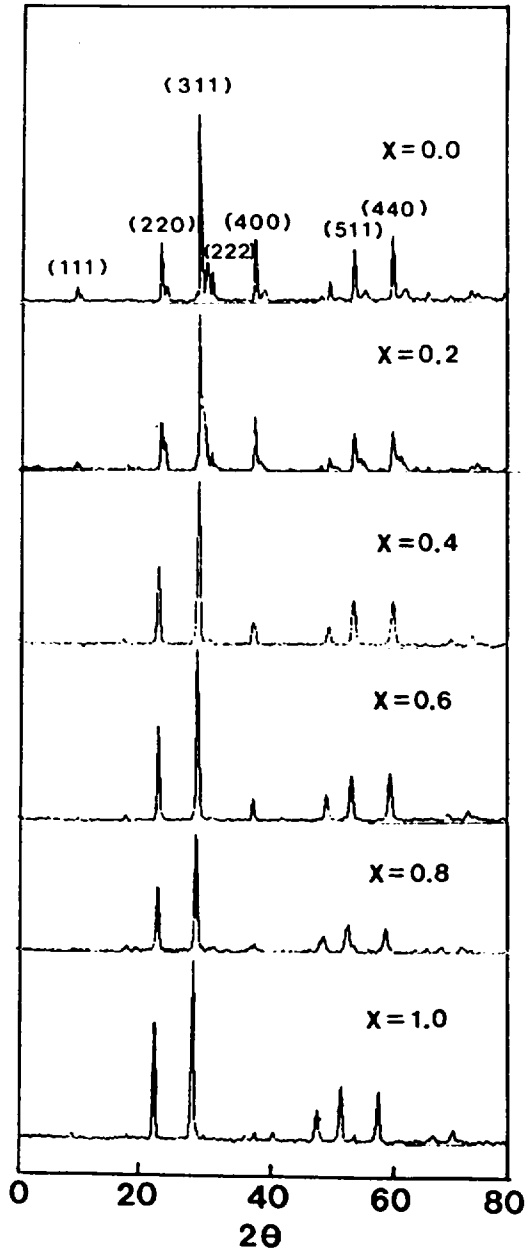


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) at 300K.

바와같이 $NiFeAlO_4$ ($x=0$)에 대해 Nelson-Riley의 삼함수를 이용하여 정밀한 격자상수를 구하였으며, 이로부터 구한 격자상수 값은 x가 0인 시료는 8.3209

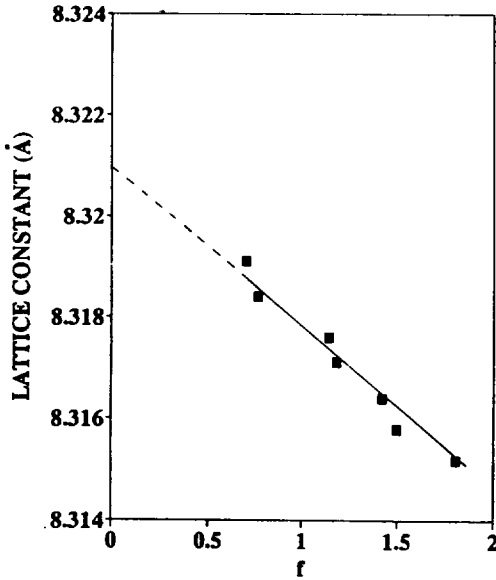


Fig. 3. Extrapolation of measured lattice constants for NiFeAlO_4 ($x=0$).

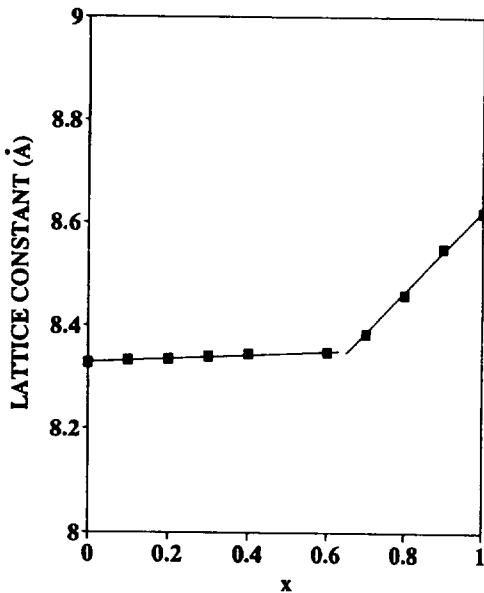


Fig. 4. The lattice constant of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$ as a function of x .

A 이고 $x=1$ 인 시료는 8.6189Å NiFeAlO_4 의 경우 NiFe_2O_4 의 격자 상수값 8.339Å와 NiAl_2O_4 의 격자 상수값 8.048Å의 중간치에 해당하며 이들로 부터

NiFe_2O_4 에 대한 값보다 작은 것으로 보아 이온 반경이 작은 Al 이온의 site 분포에 따른 영향으로 분석된다. 이것은 CdFe_2O_4 의 격자 상수값 8.6996Å에 비해 작은 격자상수 값을 가지는 CdFeAlO_4 의 경우에서도 같은 해석을 할 수 있다.

Fig. 4에 나타난 바와같이 x 값이 증가함에 따라 x 가 0인 시료에서 x 가 0.3인 시료까지, x 가 0.4인 시료에서 x 가 1인 시료까지 각각의 기울기를 가지며 격자상수 값이 선형적으로 증가한다. x 값이 증가함에 따라 격자상수가 선형적으로 증가하는 것은 P. Muthukumarasamy(1981) 등이 조사한 사실과 잘 일치하며, 이것은 Ni-Zn이나 Fe-Zn 등과 같은 혼합형 ferrite에서 Ni와 Zn이온의 농도나 Fe와 Zn이온의 농도에 따른 격자상수 변화와 잘 일치한다. 또한 각 회절선 peak의 위치 2θ 가 x 값이 증가함에 따라 감소한다는 사실은 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$ 에서 Ni(0.69Å)보다 이온 반경이 큰 Cd(0.97Å)가 Ni대신 대체됨에 따라 단위 cell의 부피가 증가하기 때문이다.

일반적으로 spinel 구조에서 Cd가 Ni대신 대체됨에 따라 Cd는 A-site(tetrahedral site)에 존재하는 Fe이온을 B-site(octahedral site)로 밀어내고 A-site를 차지하며 Cd가 계속 증가하여 Ni가 모두 Cd로 치환되면 A-site에는 Cd만 남게 되고 B-site에는 Fe만 존재하게 되는 것으로 알려져 있다. 그러나 x 가 0인 시료에서 부터 x 가 0.4인 시료까지의 기울기가 다른 것은 Al이 Fe 보다 octahedral site의 선호도가 강하여 $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_4$ 의 구조식과 비교해 볼 때 25% 정도 남아있는 tetrahedral site의 Al 이온이 Cd 이온 대신 점유하게 됨에 따라 Cd 이온과 Al 이온의 반경 차이로 인하여 Cd 이온 보다 훨씬 작은 이온 반경을 가진 tetrahedral site에 있는 Al이온에 의한 영향으로 생각할 수 있으며, 상온에서 조성비에 따라 측정된 Mössbauer spectrum에서 중앙에 나타난 doublet이 없어지는 x 값의 분기점과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

$\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$ ferrite의 x 값에 따른 80K와 상온(300K)에서의 Mössbauer spectrum은 Fig. 5~Fig. 6에 보인바와 같다.

x 가 0인 시료의 Mössbauer spectrum은 외관으로도 구별할 수 있는 두 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명 흡수선을 나타낸다. 300K에서

는 x 값이 0, 0.1, 0.2인 시료에서 위의 두쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명 흡수선 외에 중앙의 quadrupole splitting에 의한 공명 흡수선이 증착된 형태로 나타났으며 x 값이 증가함에 따라 이 quadrupole splitting에 의한 공명 흡수선의 intensity가 감소하는 현상을 보이고 있다. 이와같은 현상은 $NiFeAlO_4$ 의 구조도 전형적인 ferrite와 같이 inverse spinel로서 Fe이온이 octahedral site와

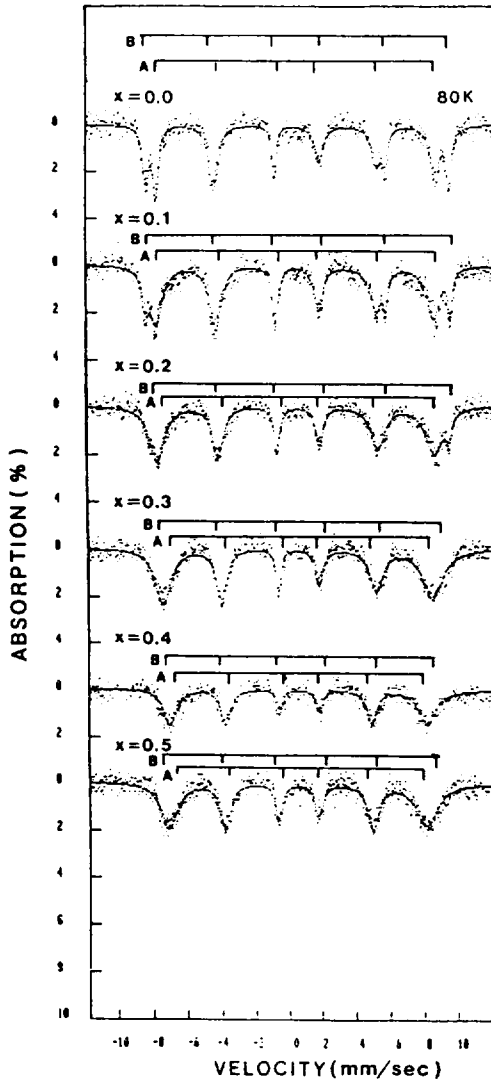


Fig. 5. a) The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) at 80K.

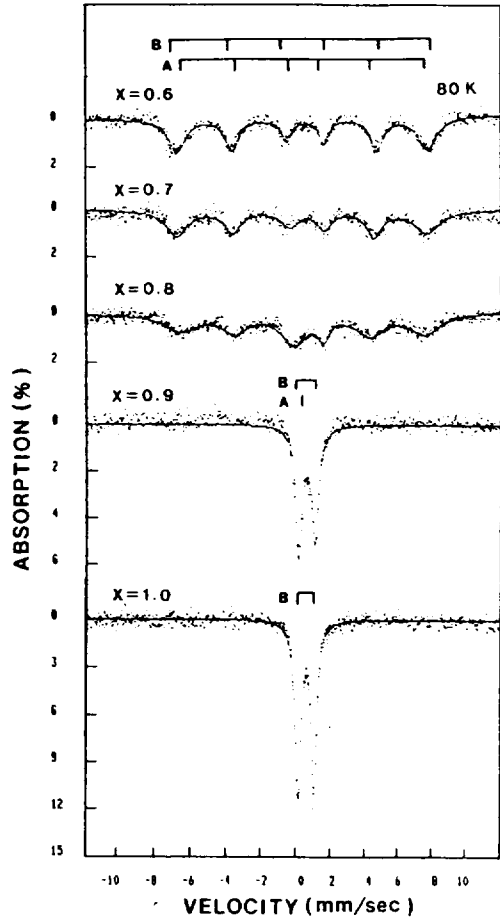


Fig. 5. b) The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ($x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) at 80K.

tetrahedral site에 양분되어 각 site에 의한 공명 흡수선이 증착된 것으로서 x 가 0.6인 시료까지 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 x 값의 증가에 따라 Ni 이온이 Cd 이온으로 치환되더라도 x 가 0.6 이하인 시료는 자기적 성질이 준강자성을 나타내기 때문이다. x 가 0.7, 0.8인 시료에서는 완화 현상을 보이게 되는데 혼합형 ferrite에서 Mössbauer spectrum의 완화 현상은 Ni-Zn, Cu-Zn, Mn-Zn, Mg-Zn, Ni-Cd 등의 ferrite에서 이에 알려져 있는 사실이다.

x 가 0인 시료에서 0.3인 시료까지 중앙에 나타난 doublet은 superparamagnetic 효과에 의한 것이며 superparamagnetic relaxation 현상과 유사하다. 혼

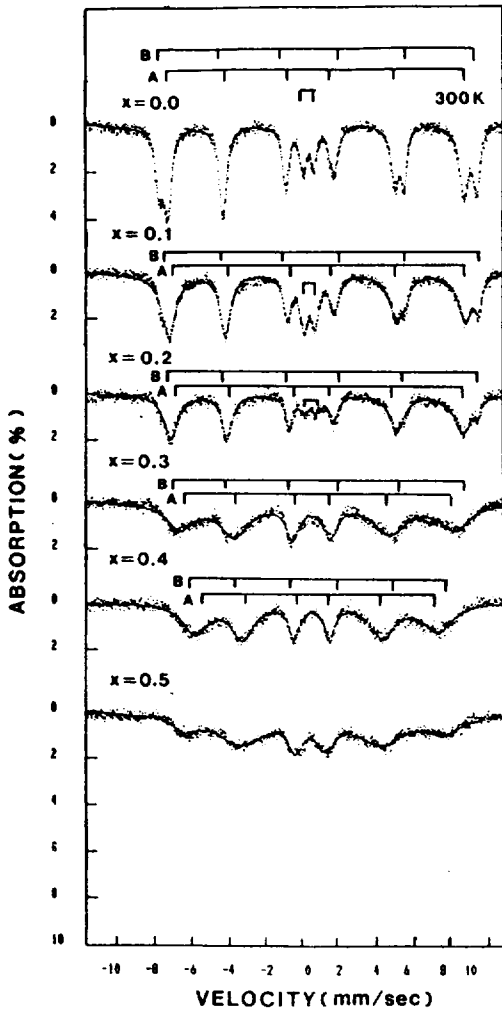


Fig. 6. a) The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) at 300K.

합형 ferrite에서 Mössbauer spectrum의 완화 현상은 superparamagnetic relaxation effect나 electronic relaxation effect에 의한 것으로 해석하고 있다. bulk 상태의 물질에서 relaxation 상태를 나타내는 spectra의 존재는 critical point spin fluctuation의 견지에서 설명될 수 있다고 하였다. 일반적으로 Mössbauer spectra에서 중앙에 나타나는 quadrupole splitting에 의한 peak는 a) 시료내에 존재하는 paramagnetic impurity의 생성, b) 격자에서의 paramagnetic center의 생성, c) superpara-

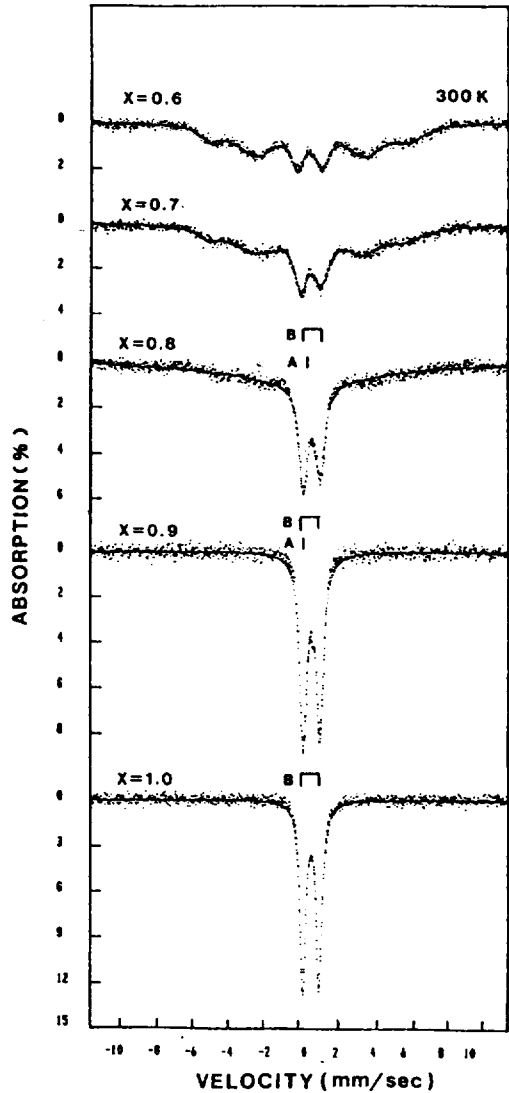


Fig. 6. b) The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ ($x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) at 300K.

magnetic effect, d) domain wall oscillation 효과, e) entropic spin의 존재 등에 의해 일어날 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 superparamagnetic clustering 효과와 domain wall oscillation 효과에 대한 영향으로 생각되어진다.

superparamagnetic clustering 효과는 불순물 이온의 불균일한 확산이 cluster size에 분포되어 있는 host matrix의 다른 영역에서 이 이온들의 clus-

tering을 야기시키기 때문에 일어난다고 하였다. 이들 불순물 이온 cluster는 superparamagnetic 효과에 의한 것으로 볼 수 있으며 이것은 cluster size에 의존한다. 본 실험결과에서도 non-magnetic ion인 Al이온이 Fe이온 대신 치환되어 short range order를 이용으로써 자기적 결합이 결손되어 형성된 superparamagnetic clustering 효과에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. domain wall oscillation 효과도 Mössbauer spectrum에서 중앙에 quadrupole splitting에 의한 peak를 나타낸다. 또 이러한 공명 흡수선은 x 가 0.2인 시료까지 감소되어 x 가 0.3인 시료에서는 거의 사라지는데 octahedral site를 선호하는 Al이온이 tetrahedral site에서 octahedral site로 이동하면서 생기는 현상으로써 이것으로부터 superparamagnetic 효과에 의한 공명 흡수선은 tetrahedral site에 있는 Al이온에 의한 것으로 해석할 수 있으며 X-ray 결과 분석과도 일치한다.

x 값이 0.9 이상인 시료들의 Mössbauer spectrum은 quadrupole splitting에 의한 공명 흡수선을 나타냈는데, 이것은 x 가 0.9 이상인 시료에서는 상자성을 띠게 됨을 알 수 있다. 또 이것은 $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ 의

전형적인 ferrite의 조성비에 따른 완화 효과와 비교해 볼 때 x 가 큰 시료에서 전이 현상이 나타남을 알 수 있으며 Al 이온의 site 분포에 따른 tetrahedral site와 octahedral site의 Fe 양에 대한 비와 관계가 있는 것으로 해석할 수 있다.

본 실험에서 측정된 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 에 대한 Mössbauer spectrum은 $0 \leq x \leq 0.3$ 인 시료의 경우 80K에서 A-site와 B-site로 갈라진 spectrum에서 A-site와 B-site의 공명 흡수 면적비를 구하여 금속 양이온 분포에 대한 구조식을 결정했고 $0.4 \leq x \leq 1.0$ 인 시료는 $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ 에 대한 구조식 $[Cd_xFe_{1-x}]^A(Ni_{1-x}Fe_{1+x})^B O_4$ 를 써서 계산하였다. computer 계산 결과로부터 구한 center shift 값, quadrupole splitting 값, magnetic hyperfine field 및 line width는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

80K에서 측정한 Mössbauer spectrum으로부터 x 값에 따른 각 site에서의 center shift (C. S) 값은 Fig. 7에서 보인 바와 같이 0.3081 mm/sec에서 0.5803 mm/sec 사이에 존재하며 x 값의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보이면서 quadrupole splitting에 의한 공명 흡수선이 나타나는 $x=0.9, 1.0$ 에서의 값

Table 1. The Mössbauer parameters of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ at 300K.

x	C. S. (mm/sec)			Q. S. (mm/sec)			H_f (kOe)		Γ (mm/sec)
	B-site	A-site	super-paramagnetic	B-site	A-site	super-paramagnetic	B-site	A-site	
0.0	0.3641	0.3046	0.3523	0.3641	-0.0219	0.5862	527.751	492.597	0.2670
0.1	0.3866	0.3420	0.3234	0.3866	0.0063	0.5992	523.500	490.156	0.3509
0.2	0.4011	0.2743	0.3348	0.4011	0.0292	0.6238	517.808	482.521	0.4688
0.3	0.3430	0.2775	-	-0.031	0.0133	-	485.610	456.137	0.7555
0.4	0.2866	0.2752	-	-0.010	-0.0435	-	433.932	385.023	0.9435
0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.8	-	-	-	0.9025	-	-	-	-	-
0.9	0.5575	-	-	0.8934	-	-	-	-	0.2972
1.0	0.5662	-	-	0.8904	-	-	-	-	0.2290

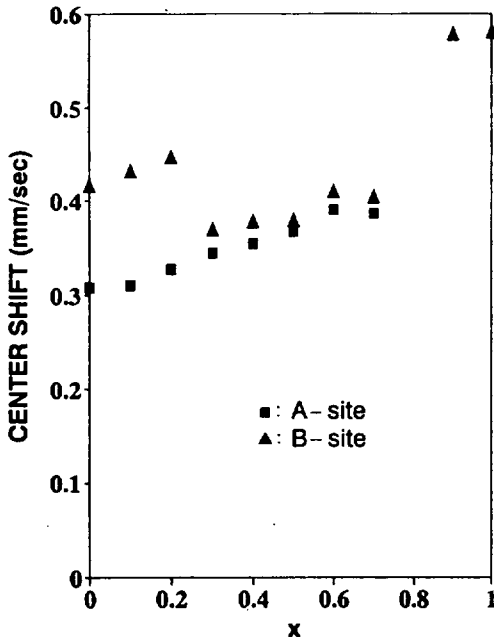


Fig. 7. The center shift of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x at 80K.

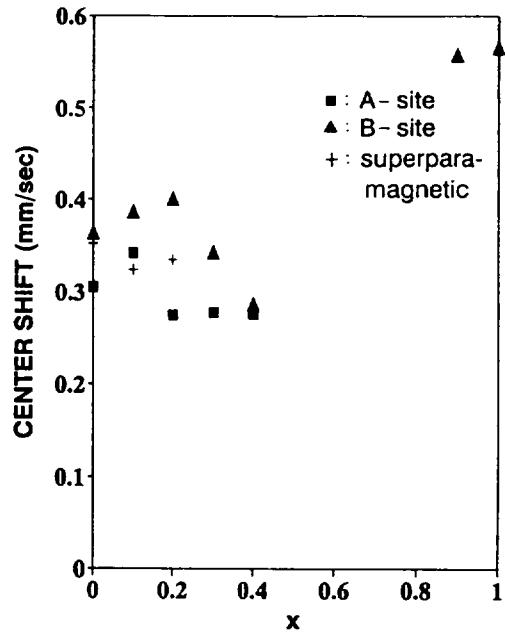


Fig. 8. The center shift of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x at 300K.

은 큰 폭으로 증가한 것을 알 수 있다. 또한 x 값에 관계없이 octahedral site(B-site)의 center shift 값이 tetrahedral site(A-site)의 값보다 크다는 것을 알 수 있다.

또한 상온에서 측정된 Mössbauer spectrum으로부터 x 값에 따른 각 site에서의 center shift 값은 Fig. 8에서 보인바와 같이 0.3046mm/sec에서부터 0.5662mm/sec 사이에 존재하며 x 값의 증가에 따라 증가하는 경향을 가지며 80K에서의 마찬가지로 B-site에 의한 값이 A-site에 의한 값보다 더 크다는 것을 알 수 있다. center shift 값이 0.30mm/sec~0.58mm/sec의 범위에 존재한다는 사실은 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 내에 존재하는 Fe는 Fe^{3+} 상태임을 의미한다.

A. Goldman(1990)에 의하면 이온 반경의 크기는 정전 상호 작용에 영향을 미치며 2가 이온이 3가 이온보다 더 큰 정전 상호작용을 일으킨다고 하였다. 일반적으로 octahedral site 반경이 tetrahedral site 반경 보다 크며 따라서 이온 반경이 0.67Å인 Fe^{3+} 이온은 tetrahedral site를 점유하고 2가 이온들은 octahedral site를 점유한다. 그러나 Zn^{2+} 이온과 Cd^{2+} 이온은 전자 배열이 예외적으로 산소 이온과

tetrahedral bonding을 선호하여 Fe^{3+} 이온 보다 더 tetrahedral site를 점유하게된다고 하였다. 따라서 x 가 증가함에 따라 Cd^{2+} 이온의 tetrahedral site 점유도가 높아지므로 정전 상호 작용이 커지게 되어 x 값이 증가함에 따라 center shift 값이 커지게 된다. octahedral site에서의 center shift 값은 tetrahedral site의 center shift 값 보다 크며 이것은 octahedral site에서의 Fe-O의 결합 거리가 tetrahedral site 보다 길기 때문이다. 즉 octahedral site의 Fe-O의 결합 거리가 tetrahedral site 보다 길기 때문이다. 즉 octahedral site의 Fe-O의 결합 거리가 길기 때문에 산소의 2p 전자에 의한 Fe 이온의 s 전자밀도에 대한 기여분이 작으므로 octahedral site의 Fe 이온에 의한 $|\phi_A(0)|^2$ 이 tetrahedral site 보다 작다. 따라서 octahedral site에서의 center shift 값이 tetrahedral site 보다 크게 된다.

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 quadrupole splitting(Q.S) 값은 80K에서는 x 가 0.8 이하인 시료인 경우, 상온에서는 x 가 0.4 이하인 시료인 경우에 작은 값을 가지며 site에 관계없이 x 값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다. 그러나 quadrupole splitting을 나타내는

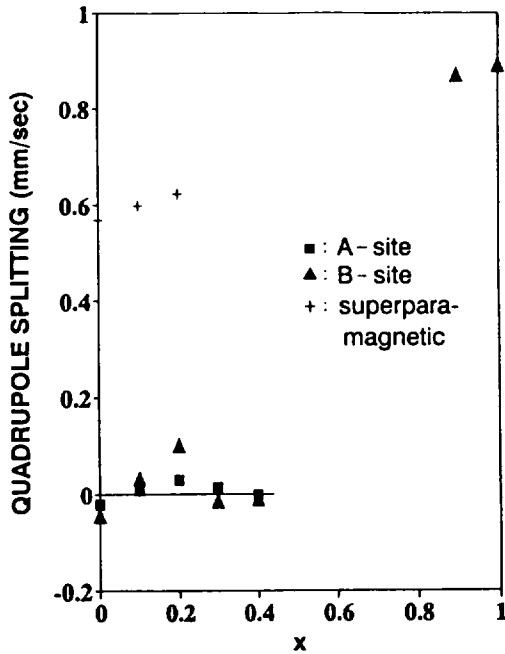


Fig. 9. The quadrupole splitting of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x at 300K.

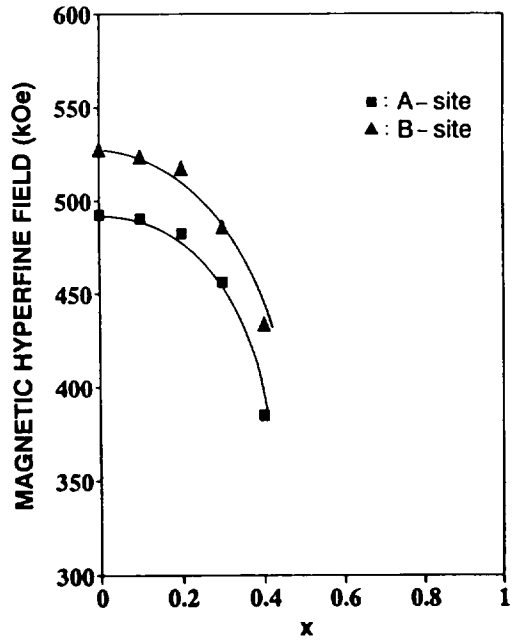


Fig. 11. The Magnetic hyperfine field of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x ($x < 0.3$) at 300K.

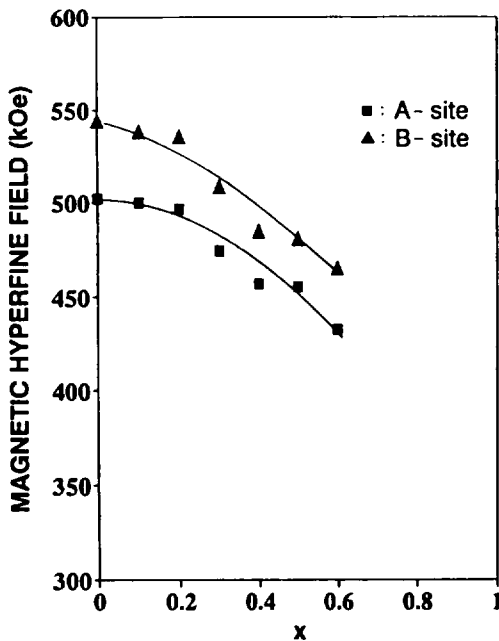


Fig. 10. The Magnetic hyperfine field of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x ($x < 0.4$) at 80K.

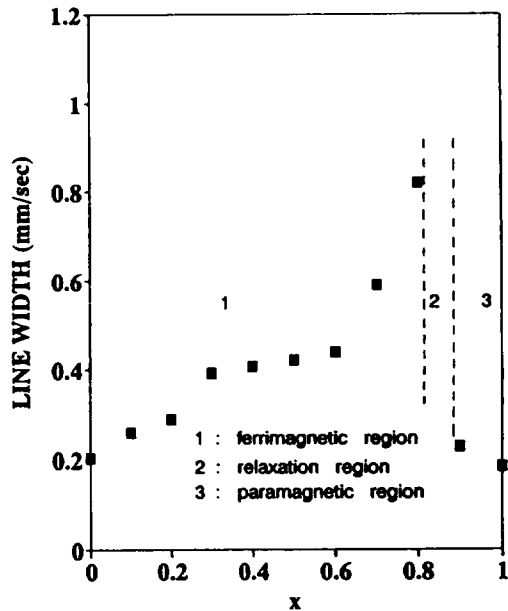


Fig. 12. The line width of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x at 80K.

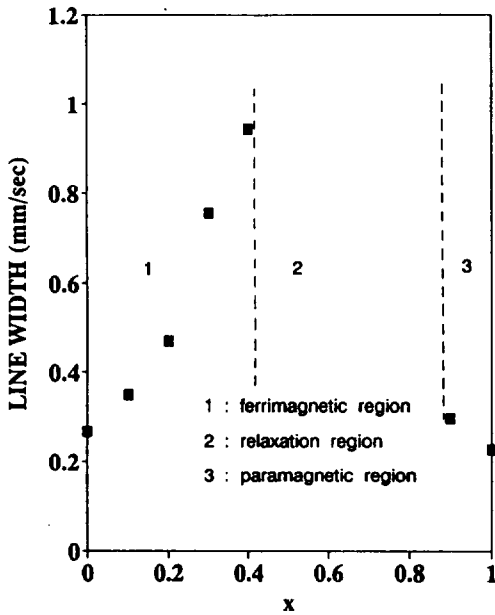


Fig. 13. The line width of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ as a function of x at 300K.

시료의 octahedral site에서 나타나는 quadrupole splitting 값은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다.

80K에서 magnetic hyperfine splitting을 나타내는 x 가 0.4 이하인 시료들에 대한 각 site에서의 magnetic hyperfine field (H_{hf}) 값은 Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 감소한다. 또한 상온에서 magnetic hyperfine splitting을 나타내는 x 가 0.3 이하인 시료들에 대한 각 site에서의 magnetic hyperfine field (H_{hf}) 값도 Fig. 11에서 나타난 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 감소한다. 두 온도에서 측정된 결과 모두 octahedral site의 H_{hf} 값이 tetrahedral site의 H_{hf} 값 보다 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 magnetic hyperfine field 값의 변화는 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 가 Yafet-Kittel의 자기 구조를 갖는 것으로 해석할 수 있다.

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 공명흡수선폭 Γ 는 모든 공명흡수선에 대한 평균값이며, Fig. 12, 13에 보인바와 같이 80K와 상온에서의 line width 값은 x 값이 증가함에 따라 점차적으로 증가하며, 80K에서는 Mössbauer spectrum이 완화된 현상을 나타내는 x 가 0.6인 시료에서 최대값을 가지며 Mössbauer spectrum

이 quadrupole splitting에 의한 공명흡수선으로 변하는 x 가 0.9인 시료에서 급격히 감소된다.

상온에서는 x 가 0.4인 시료에서 최대값을 가지며 역시 x 가 0.9인 시료에서 급격히 감소한다. 이러한 흡수선폭의 x 값에 따른 변화는 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 자기적 성질이 x 값이 증가함에 따라 준강자성에서 상자성으로 변화되는 것을 잘 입증하고 있다.

적 요

본 연구에서는 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 계를 X-ray 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

X-ray 회절선 peak는 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) 면에 의한 것이며 x 값이 증가함에 따라 (111), (440) 면에 의한 peak가 사라지는 반면 (220) 면에 의한 회절 peak가 증가하는 현상은 $NiFe_2O_4$ 와 $CdFe_2O_4$ 의 ASTM card와 비교할 때 거의 일치함을 알았다. 이것은 x 값에 관계없이 spinel의 단일상만 존재하며 격자 상수는 8.3209 Å에서 8.6189 Å 까지 2개의 기울기를 가지고 선형적인 증가를 나타내었다. 이것은 x 가 0일 때 $NiFe_2O_4$ (8.339 Å)와 $NiAl_2O_4$ (8.048 Å)의 격자 상수 값의 사이에 존재하며 $NiFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ 에 대한 값 보다 작은 것으로 보아 이온 반경이 작은 Al 이온의 영향으로 분석된다. x 가 0인 시료에서부터 x 가 0.4인 시료까지 기울기가 다른 것은 Al이 Fe보다 octahedral site의 선호도가 강하여 tetrahedral site의 Al 이온이 차이로 인해 Cd 이온 보다 작은 이온 반경을 가진 tetrahedral site에 있는 Al 이온에 의한 영향으로 생각할 수 있다.

Mössbauer spectrum으로부터 공명흡수 면적의 비율 계산한 결과 $x=0$ 인 경우 양이온 분포에 따른 구조식은 $[Fe_{0.75}Al_{0.25}]^A(NiFe_{0.25}Al_{0.75})^B O_4$ 로 나타났으며 이전의 보고된 결과가 잘 일치하고 있다. 조성비에 따른 Mössbauer spectrum 분석에서 중앙에 나타난 quadrupole splitting에 의한 peak는 superparamagnetic clustering 효과와 domain wall oscillation 효과에 대한 영향으로 생각된다. 상온에서 x 값이 0.3이하인 시료까지 나타났던 superparamagnetic에 의한 peak가 x 값이 0.4이상인 시료

부터는 사라지는 현상을 보이고 있는데, 이것은 tetrahedral site에 있던 Al 이온이 octahedral site를 강하게 선호함에 따라 일어난 현상으로써 tetrahedral에 남아 있던 Al 이온의 영향으로 해석된다.

x값이 증가함에 따라 center shift 값은 증가하며 center shift 값이 0.3081mm/sec~0.5803mm/sec의 범위에 존재하는 것으로써 Fe는 Fe^{3+} 상태를 알았

다. center shift값이 tetrahedral site의 값이 octahedral site 값 보다 작은 것은 Fe-O의 결합 거리가 octahedral site의 것이 크기 때문으로 해석된다. x 값이 0.8이상인 시료의 quadrupole splitting값은 magnetic hyperfine field는 x값이 증가함에 따라 감소하며 이에 대한 변화 형태로 보아 $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 는 Yafet-Kittel의 자기 구조를 갖는다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

- Aliev, Sh. M., I.K. Kamilov, and A.S. Batyrmurzaev, 1983, Investigation of the Mössbauer Effect with ^{57}Fe Nuclei in $Ni_{0.3}Cd_{0.7}Fe_2O_4$ Ferrite Crystals, *Sov. Phys. Solid State*, 25, 887-889.
- Baldha, G.J. and R.G. Kulkarni, 1984, Mössbauer Study of the Spinel System $Ge_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, *Solid State Commun.*, 49, 169-172.
- Cullity, 1972, *Introduction to Magnetic Material*, Addison Welsey.
- Goldman, 1990, *Modern Ferrite Technology*, van Nostrand, New York.
- Henry, N.F.N. and K. Lonsdale, 1969, *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch, Birmingham, England.
- Igarashi, H. and K. Okazaki, 1977, Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 51-56.
- Kirsch, B., A. Gerard and M. Wautelet, 1974, Nuclear Quadrupole Couplings and Polarizability of the Oxygen Ion in Spinel Structure Compounds, *J. Phys. C.*, 7, 3633-3644.
- Kulshreshtha, S.K., 1986, Cation Distribution and Canted Spin Alignment in $NiFeAlO_4$, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 638-640.
- Maxwell, L. R. and S. J. Pickart, 1953, Magnetization in Nickel Ferrite-Aluminates and Nickel Ferrite-Gallates, *Phys. Rev.*, 92, 1120-1126.
- Muthukumarasamy, P., T. Nagarajan and A. Narayansamy, 1981, Mössbauer Study of the Ni-Cd Ferrite System, *Phys. Stat. Sol.*, 64, 747.
- Oshorne, M. D., M. E. Fleet and G. M. Bancroft, 1984, Next-Nearest neighbor Effects in the Mössbauer Spectra of (Cr, Al) Spinels, *J. Solid State Chem.* 53, 174-183.
- Srivastava, C.M., S.N. Shringi and R.G. Srivastava, 1976, Mössbauer Study of Relaxation Phenomena in Zinc-Ferrous Ferrites, *Phys. Rev. B.*, 14, 2041-2050.
- Standley, K.J., *Oxide Magnetic Materials*, 1972, Clarendon Press, Oxford.
- Verwey, E.J. and E.L. Heilmann, 1947, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures. 1. Cation Arrangement in Spinels, *J. Chem. Phys.*, 15, 174-179.
- Verwey, E.J., P.W. Haayman and F.C. Romeijn, 1947, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures. 2. Electronic Conductivity, *J. Chem. Phys.*, 15, 181-186.
- West, A.R., 1984, *Solid State Chemistry and its Application*, John Wiley & Sons, New York.
- Woude, van der, G.A. Sawatzky and A.H. Morrish, 1968, Relation between the Hyperfine Magnetic Fields and Sublattice Magnetizations in Fe_3O_4 , *Phys. Rev.*, 167, 533-535.