

## Mössbauer 분광법에 의한 $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ 의 자기적 성질에 관한 연구

김순희 · 고정대 · 홍성락

### A Study on the Magnetic Properties of the $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ by Mössbauer Spectroscopy

Soon Hee Kim, Jeong Dae Ko and Sung-Rak Hong

#### ABSTRACT

The magnetic properties and crystal structure of the  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) have been studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry. The Mössbauer spectra show a superposition of two sextets and their intensity decrease with the addition of Ga. The Mössbauer parameters such as isomer shift, quadrupole splitting and magnetic hyperfine splitting for the samples of the  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) decrease with the addition of Ga. The cation distribution for  $x=0$  is determined as  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}]^{\text{A}} [\text{NiFe}_{1-x}\text{Ga}_x]^{\text{B}}\text{O}_4$  with the help of peak intensities. We have confirmed that Ga ion exists in the same ratio in octahedral sites and tetrahedral sites. The magnetic property of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  is minutely changed with the addition of Ga and  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  shows ferrimagnetism.

#### I. 서 론

자성체는 크게 금속자성체와 산화물 자성체로 나눌수 있고 주로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 합성시킨 산화물

자성재료를 ferrite라 한다. 이 ferrite는 결합구조에 따라 spinel ferrite와 hexagonal ferrite의 두그룹으로 분류된다.

본 연구의 대상인 spinel ferrite의 화학식은

$MFe_2O_4$ 로 표현되며 M은  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  등의 +2가 금속이온이며, spinel ferrite에 tetrahedral site (A-site) 와 octahedral site (B-site)가 공존한다.<sup>(11-9)</sup> 이러한 spinel구조는 inverse spinel과 normal spinel로 구분된다.

inverse spinel은 ferrite의 단위세포에 존재하는 16개의  $Fe^{+3}$ 이온중 8개는 tetrahedral site (A-site)에 존재하며, 나머지 8개의  $Fe^{+3}$ 이온과 M의 양이온은 모두 octahedral site (B-site)에 놓이는 구조를 말하고 자기적 성질은 준강자성을 띤다. 반면에 normal spinel은 16개의  $Fe^{+3}$ 이온 모두 octahedral site (B site)에 놓이는 구조를 말하며 자기적 성질은 상자성을 띤다. 일반적으로 ferrite는 각 site에 위치하는 양이온의 종류와 분포에 따라 자기적, 전기적 및 열적 특성이 다양하게 나타난다. M이  $Cd^{+2}$ 나  $Zn^{+2}$ 가 금속 양이온인 경우에는 normal spinel로서 상자성을 띠며, 그외의 경우에는 inverse spinel 로서 준강자성을 띤다.

이와 같은 한종류의 +2가 금속 이온으로 구성된 ferrite들에 대한 기본적 물성연구는 많이 이루어져왔다.<sup>(4-8)</sup> 초기의 normal과 inverse ferrite로부터 시작된 spinel의 연구가 양이온의 치환 효과에 대한 연구를 거치면서 최근에는 혼합형 ferrite에 대한 연구와<sup>(9-16)</sup> 더불어 Fe 이온 대신 비자성 이온이 대치된 ferrite의 성질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(17-21)</sup>

Kulshreshtha는<sup>(22)</sup>  $NiFeAlO_4$ 에서 cation distribution과 spin canting에 관하여 보고하였고, Maxwell은<sup>(23)</sup>  $NiFe_{2-t}Al_tO_4$  ( $0 < t < 2$ ) ferrite에 t의 증가에 따른 unit cell이 선형적으로 감소하는 것을 관찰하였으며, Al 이온이 점차 octahedral site로 이동하여 total magnetization을

감소시킨다고 보고한 바 있다. 이들의 연구에 의하면 tetrahedral site 내에 존재하는  $Al^{+3}/Fe^{+3}$ 의 비율이 0.25에서 0.538 정도이며 Al과 같은 비자성 이온이 Fe 대신 치환된 spinel ferrite인 경우 비자성 이온의 수와 공간적 배열에 의존하는 spin canting이 일어난다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 상온에서 준강자성을 띠며 inverse spinel 구조를 갖는  $NiFe_2O_4$  ferrite에 비자성 이온인 Ga를 첨가하여 Ga의 농도 변화에 따른  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  ( $0 < x < 1$ )의 자기적 구조와 성질의 변화를 보고자 하였다.

이에 Mössbauer spectrum을 77K와 300K에서 측정하여  $Ga^{+3}$ 의 농도 x에 따른 Isomer shift (I.S.), Quadrupole splitting (Q.S), Magnetic hyperfine splitting ( $H_M$ ) 및 공명흡수선폭 ( $I'$ )의  $Ga^{+3}$ 의 농도 의존성을 조사 분석하였다.

## II. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 일본 Shinyo사의  $Fe_2O_3$  (99.99%)와 미국 Aldich사의  $Ga_2O_3$  (99.99%), 일본 Hanawa사의 NiO를 사용하여  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$ 에서 x를 0에서 1까지 0.2간격으로 변화시켰으며, 각 시약을 digital 천칭을 사용하여  $10^{-3}g$ 까지 정확히 평량하였다. 평량한 시약들은 막자사발을 이용하여 장시간 충분히 혼합하였으며, 혼합이 잘 이루어지도록 ethylalcohol을 첨가하였다. 시약이 충분히 혼합된 후 혼합된 시약을 자연 건조시켜 ethylalcohol을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료들은 boat에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 muffle furnace내에서 공기분위기로 소결시켰다. 각각의 시료들은 1200°C에서 24시간 열처리하였고

열처리가 끝난후 다시 막자사발을 이용하여 고루 섞은후 powder 상태의  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  ferrite를 만들었다.

제조된 각 시료의 결정구조및 상전이를 측정하기 위해 이용한 X선원은 파장이 1.5418Å 인  $CuK\alpha$ 선이었다. X선 스펙트럼 측정범위는 회절각  $2\theta$ 를  $10^\circ \sim 90^\circ$  범위에서 측정하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속 전압은 30kV이고 scan speed는 분당 0.04로 하였다.

저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 세로환테이프에 시료를 얇게 펴서 dewar내의 구리로된 시료 holder에 고정시킨후 진공장치를 사용하여  $10^{-5}$  Torr까지 배기시킨 후 액체질소를 주입하여 측정하였다.

또한 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위해 소량의 시료를 비닐종이에 얇게 펴서 구리로 만든 시료 holder에 고정시켜 측정하였다.

Mössbauer 스펙트럼을 측정할때 source와 detector사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 10$ mm/sec 가 되도록 조절하였다.

본 연구에 사용된 Mössbauer spectrometer는 등가속도형으로서 Motorola 6800 컴퓨터로 제어되며, 측정된 data들은 컴퓨터에 입력되어 스펙트럼 fitting과 분석할 수 있도록 하였다.

먼저 Motorola 6800 컴퓨터 spectrometer에서 나오는 6MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 선형구동장치를 등가속도로 구동시키게 된다. 따라서 drive motor의 진동자끝에 부착된  $Co^{57}$   $\gamma$ 선원에서 방출되는  $\gamma$ 선은 Doppler효과에 의하여  $\Delta E = v/c$ , 만큼의 에너지 shift를 갖게되고 이 가감된  $\gamma$ 선 에너지가 흡수체의 흡수에너지와 일치할때 공명흡수가 일어난다. 또한 Doppler 에너지를 얻은  $\gamma$ 선은 흡수체를 통과한 후 1850V의 고전압을

걸어준 검출기에서 전기적 신호로 바뀐다. 신호는 Pre-Amplifier와 Linear Amplifier에 의해 증폭된 후 Linear Gate에서 14.4keV에 해당되는 에너지만 통과시켜 Motorola 6800컴퓨터의 channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다. 이때 사용한  $\gamma$ -선원은 Dupont사 제품으로  $6\mu m$  두께의 rhodium에 electrodeposit시킨  $10mCi Co^{57}$  동위원소이다.

선형구동장치의 등가속도 운동에 의한  $\gamma$ 선 source의 Doppler속도는 속도측정장치를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 직접 측정하였다. 여기서 광원인 He-Ne 기체 레이저에서 나온 빛은 두개의 프리즘으로 구성된 광선분할기에 의해 분리되어 각각 고정거울과  $\gamma$ -선원이 부착된 이동거울로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통과하여  $45^\circ$  편향된 거울에 모여 광검출기로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 Motorola 6800컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

본 연구에서 사용한 속도측정장치는 J. G. Cosgrove와 R. L. Collins에 의해 그 정밀도가 확인된 바 있다.<sup>(24)</sup>

### III. 결과 및 논의

$NiFe_{2-x}Ga_xO_4$ 의 X선 회절스펙트럼을 상온에서 측정한 결과 Fig. 1과 같으며, 이것으로부터 모든 시료는 면심입방구조를 갖는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다. 이와 같이 측정된 X선 회절스펙트럼을 table 1에서 보인 바와 같이 ASTM card와 비교하여 x값에 따른  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$ 의 상을 확인한 결과 x가 0인 시료에 나타난 X선 회절

스펙트럼은 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (820), (533), (622), (444), (642) 면에 의한 peak이고,  $x=1$ 인 시료의 X선 회절 스펙트럼도 (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (820), (533), (622), (444), (642) 면에 의한 peak로써  $x$ 값이 증가함에 따라 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 격자상수는 X선 회절 스펙트럼으로부터 찾아낸  $2\theta$ ,  $d$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  값을 이용하여 Nelson-Riley의 외삽함수로  $\cos^2\theta = 0$  이 되도록 최소자승법으로 계산한 결과 격자상수 값은  $8.521\text{Å} \sim 8.529\text{Å}$ 로 주어졌다.

Fig. 1에서 각 회절선 peak의 위치  $2\theta$ 가  $x$ 값이 증가함에 따라 별다른 변화가 없다는 것으로부터  $\text{Ga}^{+3}$ 이온이 spinel ferrite에 별다른 구조변화를 일으키지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이  $x$ 값에 따른 격자상수 변화를 최소자승법으로 계산한 결과  $x$ 값이 증가함에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Ga의 함량변화에 따른 격자상수의 변화가 없다는 사실은 Fe이온 자리대신 A-site와 B-site에 대치된  $\text{Ga}^{+3}$ 이온의 이온반경(0.67Å)이  $\text{Fe}^{+3}$ 이온의 이온반경(0.62Å)과 큰 차이가 없음을 잘 나타내고 있다는 것을 알 수 있다.

$\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ferrite의  $x$ 값에 따른 77K와 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 Fig. 4에 보인 바와 같다. 먼저 77K일때  $x$ 가 0.0에서 0.4까지의 시료의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3처럼 공명 흡수선의 끝부분이 뚜렷이 분리된 두쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명 흡수선으로 나타난다. X선 회절 스펙트럼에서 확인한 바와 같이  $x=0$ 인 시료는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 전형적인 spinel 구조를 나타내고 있으며 tetrahedral site와 octahedral site에 존재하는

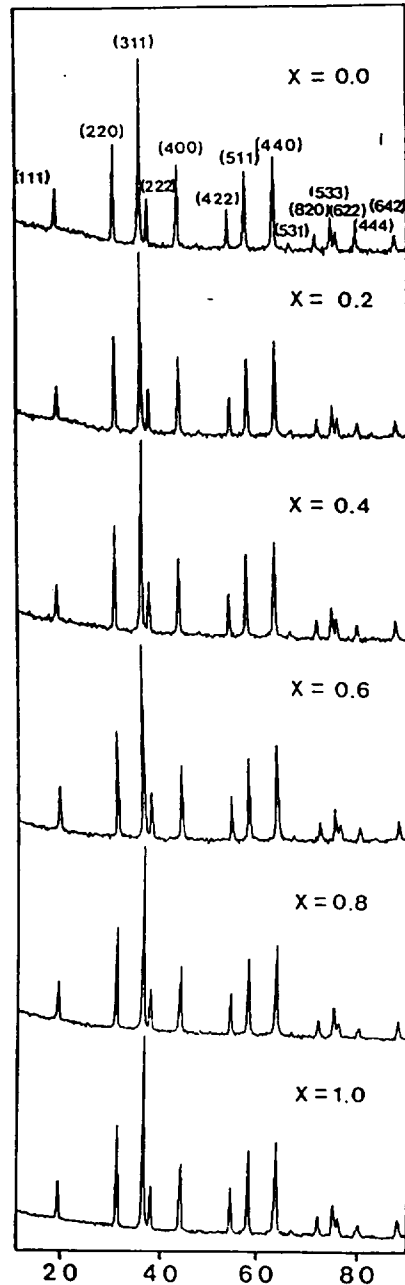


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 300K

Table 1(b). Data of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  for X-ray diffractometry  
( $x=0.6, 0.8, 1.0$ )

$\text{NiFe}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_4$				$\text{NiFe}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_4$				$\text{NiFeGaO}_4$			
$2\theta$	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
18.390	4.8206	10.3	(111)	18.435	4.8089	9.4	(111)	18.435	4.8089	8.2	(111)
30.335	2.9441	36.6	(220)	30.375	2.9403	35.2	(220)	30.370	2.9408	32.5	(220)
35.760	2.5089	100.0	(311)	35.790	2.5069	100.0	(311)	35.820	2.5049	100.0	(311)
37.355	2.4054	9.4	(222)	37.480	2.3976	7.8	(222)	37.495	2.3967	8.1	(222)
43.500	2.0788	18.5	(400)	43.560	2.0760	15.9	(400)	43.570	2.0756	15.5	(400)
54.015	1.6963	8.2	(422)	54.040	1.6956	7.6	(422)	54.090	1.6941	8.1	(422)
57.510	1.6012	21.9	(511)	57.540	1.6005	20.3	(511)	57.670	1.5972	21.4	(511)
63.220	1.4697	28.0	(440)	63.185	1.4704	25.8	(440)	63.240	1.4692	22.9	(440)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
71.605	1.3168	2.1	(820)	71.805	1.3136	2.0	(820)	71.795	1.3137	2.1	(820)
74.675	1.2701	4.4	(533)	74.800	1.2682	4.2	(533)	74.875	1.2672	4.2	(533)
75.910	1.2524	1.8	(622)	75.775	1.2543	1.6	(622)	75.925	1.2522	2.1	(622)
79.775	1.2012	1.6	(444)	79.985	1.1986	1.0	(444)	80.000	1.1984	1.2	(444)
87.685	1.1121	2.2	(642)	87.815	1.1107	2.1	(642)	87.815	1.1107	1.8	(642)

Table 1(a). Data of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  for X-ray diffractometry  
( $x=0, 0.2, 0.4$ )

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$				$\text{NiFe}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_4$				$\text{NiFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$			
$2\theta$	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
18.415	4.8141	11.5	(111)	18.425	4.8115	8.4	(111)	18.420	4.8128	8.4	(111)
30.280	2.9493	34.4	(220)	30.280	2.9493	33.4	(220)	30.300	2.9474	35.0	(220)
35.670	2.5150	100.0	(311)	35.695	2.5133	100.0	(311)	35.745	2.5099	100.0	(311)
35.670	2.4104	10.1	(222)	37.375	2.4041	9.5	(222)	37.325	2.4072	10.9	(222)
43.365	2.0849	23.8	(400)	43.435	2.0817	22.6	(400)	43.365	2.0849	19.6	(400)
53.845	1.7012	7.4	(422)	53.915	1.6992	7.2	(422)	53.880	1.7002	7.7	(422)
57.345	1.6055	20.5	(511)	57.405	1.6039	21.3	(511)	57.520	1.6010	22.4	(511)
63.055	1.4731	28.8	(440)	63.000	1.4743	28.6	(440)	63.185	1.4704	27.1	(440)
66.365	1.4074	0.6	(531)	66.525	1.4044	0.5	(531)	66.625	1.4026	0.3	(531)
71.605	1.3168	1.9	(820)	71.530	1.3180	1.9	(820)	71.640	1.3162	2.2	(820)
74.560	1.2717	5.4	(533)	74.635	1.2706	5.3	(533)	74.595	1.2712	4.4	(533)
75.540	1.2576	2.3	(622)	75.730	1.2550	2.1	(622)	75.630	1.2564	2.5	(622)
79.540	1.2041	2.6	(444)	79.625	1.2031	51.5	(444)	79.690	1.2023	1.6	(444)
87.475	1.1142	1.8	(642)	87.505	1.1139	2.0	(642)	87.620	1.1127	2.1	(642)

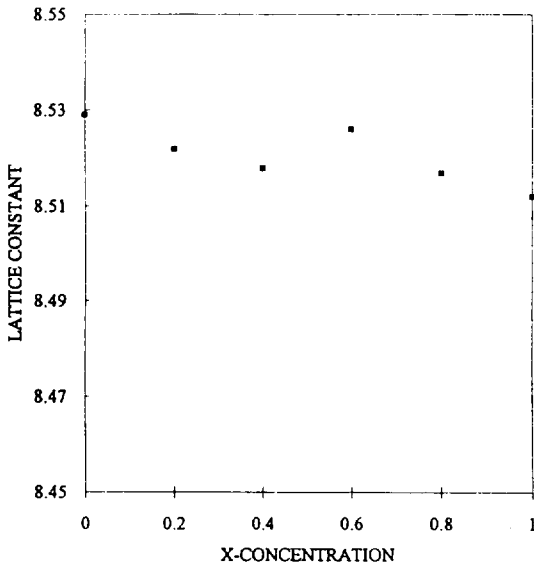


Fig. 2. The lattice constant of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$ .

Fe이온에 의해 스펙트럼이 분리된 것을 알 수 있다. 그러나  $x$ 가 0.6에서 두쌍의 공명 흡수선 간의 분리현상이 사라지면서  $x=0.6$ 에서  $x=1.0$ 까지는 마치 한개의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명 흡수선인 것처럼 나타난다. Fe이온에 의한 2개의 sextet는  $x$ 값의 변화에 관계없이 그대로 나타나고 단지 스펙트럼 강도가 감소하는 현상을 보이고 있다. 300K에서도 77K에서와 마찬가지로  $x$ 가 증가함에 따라 스펙트럼 강도가 감소하는 현상을 보이고 있다. 이같은 현상은 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적이 Fe이온의 양에 비례한다는 사실과 잘 일치한다.

$\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ 를 각 site에서의 금속 양이온 분포에 따른 구조식으로 표현하면  $(\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x})^{\text{A}}(\text{NiFe}_{1-x}\text{Ga}_x)^{\text{B}}\text{O}_4$ 가 된다. Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적이 Fe이온의 양에 비례한다는 사실을 고려하여 각 site에 의한 공명흡수면적의 비를 계산한 결과 금속 양이온 분포에 따른 구조식은 table 2에 보인

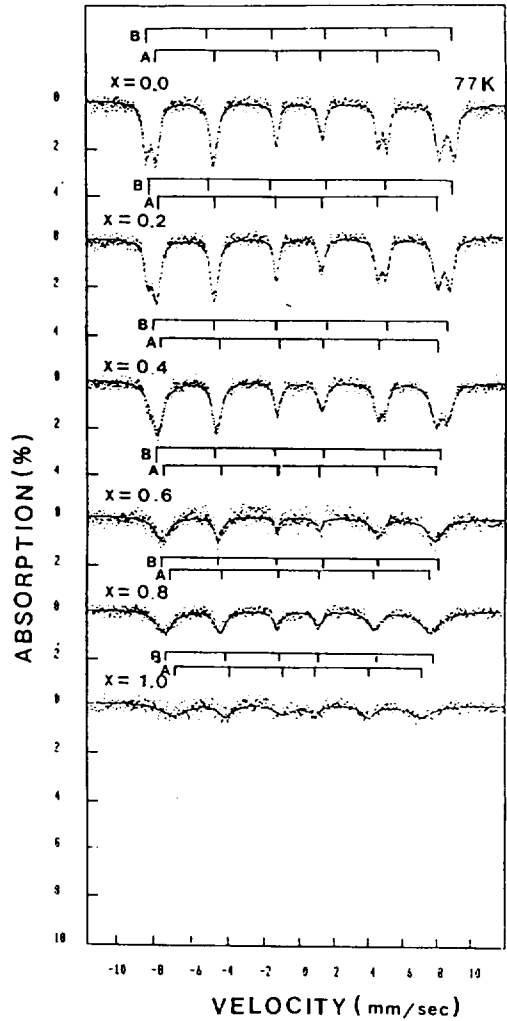


Fig. 3. The Mössbauer spectra of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 77K

바와 같다. 이 결과로부터 Ga이온은 A-site와 B-site에 대한 뚜렷한 선호도를 보이지 않고  $x$ 값이 증가함에 따라 각 site를 거의 균등하게 차지하고 있음을 알 수 있다. 따라서  $x$ 값이 증가함에 따라 나타난 77K와 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 금속양이온 분포식에서 알 수 있듯이 Fe이온이 A-site와 B-site를 골고루 차지함에 따라 두

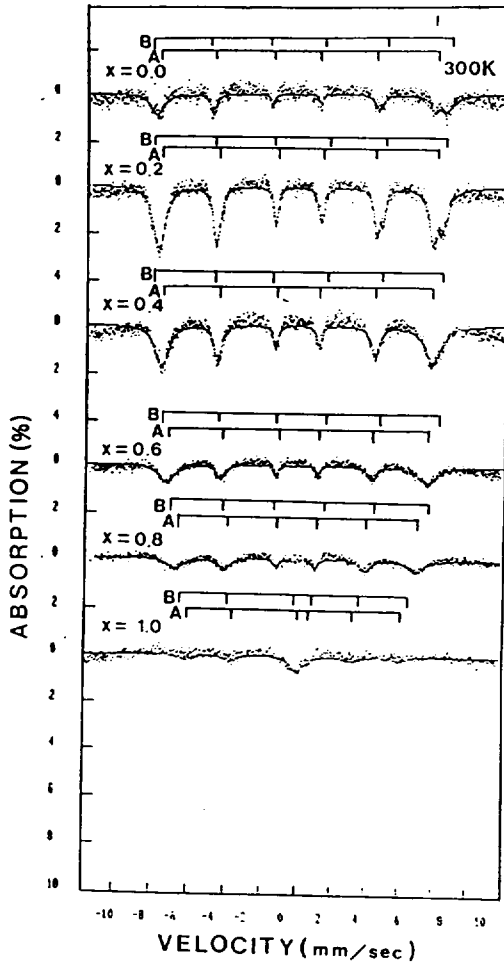


Fig. 4. The Mössbauer spectra of  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 300K

site에 의한 중첩된 peak가 계속 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 비자성 이온인 Ga이온이 Fe 이온 대신 치환되어 나타나는 superparamagnetic clustering 효과나 domain wall oscillation 효과가 나타나지 않는 것은 이 효과를 가져오는 Al이온의 경우와 같이 어느 한 site를 선호하지 않은데서 기인되는 것으로 생각할 수 있다.<sup>(25)</sup>

Table 2. Ionic distribution and absorption area ratio of  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$

X	구조식	공명흡수면적비 (A/B)
0.0	$(Fe_{1-x}Ga_x)^A(NiFe_{1-x}Ga_x)^B O_4$	1
0.2	$(Fe_{0.91}Ga_{0.09})^A(NiFe_{0.89}Ga_{0.11})^B O_4$	1.034
0.4	$(Fe_{0.9}Ga_{0.1})^A(NiFe_{0.7}Ga_{0.3})^B O_4$	1.286
0.6	$(Fe_{0.71}Ga_{0.29})^A(NiFe_{0.69}Ga_{0.31})^B O_4$	1.029
0.8	$(Fe_{0.61}Ga_{0.39})^A(NiFe_{0.59}Ga_{0.41})^B O_4$	1.034
1.0	$(Fe_{0.5}Ga_{0.5})^A(NiFe_{0.51}Ga_{0.49})^B O_4$	0.98

또한 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수 면적은 Fe이온의 양에 비례한다는 사실을 고려하여 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수선을 나타내는 Mössbauer 스펙트럼은 각 site에 의한 공명흡수 면적의 비율 고려하여 계산하였으며 Mössbauer 스펙트럼을 컴퓨터로 계산할때 사용한 기본 함수는 Lorentzian 선형식을 사용하였다.

컴퓨터로 구한 isomer shift값, quadrupole splitting값, magnetic hyperfine splitting값 및 line width값은 table 3에 나타낸 바와 같다.

77K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x값의 변화에 따른 isomer shift값은 table 3(a)에 나타낸 바와 같이  $-0.146 \sim 0.033$  mm/sec 사이에 존재하며 site에 관계없이 x값이 증가함에 따라 isomer shift값이 감소함을 알 수 있고, Fig. 5에 보인 바와 같이 B-site 값이 A-site 보다 크다는 것을 알 수 있다.

300K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x값에 따른 각 site에서의 isomer shift값은 table 3(b)에 보인 바와 같이  $-0.194$ mm/sec에서  $-0.060$ mm/sec 사이에 존재하며 x값의 증가에 따라 감소하는 경향을 가지고, Fig. 6에 보인 바와 같이 77K에서와 같이 B-site에 의한 값이 A-site에 의한 값보다 더 크다는 것을 알 수 있다. isomer shift값이  $-0.146 \sim 0.033$ mm/sec 인 것은  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$

가 공유결합성 물질임을 알 수 있고  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  내에 존재하는 Fe는  $\text{Fe}^{+3}$  상태임을 알 수 있다. 일반적으로 Fe이온이 비자성이온과 결합하는 경우 주로 4s 전자의 존재에 의해 원자핵에서의 전자밀도가 증가하여 isomer shift가 감소하며 공유결합성 물질에서는 3d 전자가 Fe원자 밖으로 많이 나가 있고 4s 전자가 Fe쪽으로 들어오기 때문에 isomer shift가 감소된다는 사실과 잘 일치함을 알 수 있다. octahedral site의 isomer shift값이 tetrahedral site 값보다 큰것은 octahedral site의 Fe-O 원자의 결합거리가 tetrahedral site 결합거리보다 길기 때문이다. 즉 octahedral site의 Fe-O 원자의 결합거리가 길기 때문에 산소의 2p 전자에 의한 Fe 이온의 s전자 밀도에 대한 기여분이 작으므로 octahedral site의 Fe 이온에 의한  $|\psi_A(0)|^2$ 이 tetrahedral site 보다 작다. 따라서 octahedral site에서의 isomer shift 값이 tetrahedral site 보다 크게 된다.

Table 3(a). The Mössbauer parameters of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  at 77K

Sample	site	I. S.	Q. S.	H. S.	$\Gamma$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	B-site	0.033	0.311	541.121	0.179
	A-site	-0.105	0.246	499.351	
$\text{NiFe}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_4$	B-site	0.004	0.274	532.444	0.193
	A-site	-0.112	0.230	495.704	
$\text{NiFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$	B-site	0.038	0.321	519.678	0.246
	A-site	-0.085	0.211	487.050	
$\text{NiFe}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_4$	B-site	-0.075	0.224	494.469	0.254
	A-site	-0.112	0.238	467.516	
$\text{NiFe}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_4$	B-site	-0.091	0.215	484.498	0.314
	A-site	-0.126	0.185	453.313	
$\text{NiFeGaO}_4$	B-site	-0.146	0.126	457.194	0.422
	A-site	-0.125	0.095	413.052	

Table 3(b). The Mössbauer parameters of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  at 300K

Sample	site	I. S.	Q. S.	H. S.	$\Gamma$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	B-site	-0.106	0.397	511.637	0.190
	A-site	-0.198	0.248	478.912	
$\text{NiFe}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_4$	B-site	-0.060	0.236	503.138	0.194
	A-site	-0.158	0.161	475.498	
$\text{NiFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$	B-site	-0.122	0.243	488.236	0.222
	A-site	-0.162	0.192	462.070	
$\text{NiFe}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_4$	B-site	-0.154	0.227	496.464	0.230
	A-site	-0.184	0.175	440.139	
$\text{NiFe}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_4$	B-site	-0.187	0.191	434.007	0.273
	A-site	-0.194	0.167	404.277	
$\text{NiFeGaO}_4$	B-site	-	-	-	-
	A-site	-	-	-	

$\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ 의 quadrupole splitting 값은 Fig. 7과 Fig. 8에서 본 바와 같이 77K에서 x값이 증가함에 따라 각 site에 관계없이 감소하는 경향을 보이거나 뚜렷한 변화는 없고 300K에서도 마찬가지이다. tetrahedral site에서 quadrupole splitting에 의한 peak가 형성되는 것은 tetrahedral site의 point symmetry가 구 대칭이라든 전하의 비대칭성이 형성될 경우 나타난다. 따라서 tetrahedral site의 quadrupole splitting은 양이온 빈자리에 의한 구대칭성이 낮아지거나 chemical disorder 또는 전하분포의 비대칭성에 원인이 있는 것으로 생각되며 이러한 전하분포의 비대칭성이 tetrahedral site에서만 나타날 뿐 아니라 tetrahedral site의 양이온을 둘러싸고 있는 octahedral site의 양이온에 빈자리가 형성되는 데도 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

일반적으로 quadrupole splitting 값은 전기장 기울기의 영향을 크게 받으며, spinel구조에서의 전기장 기울기는 산소의 편이도  $\mu$ 값과 관련지어 설명된다. (10, 26)



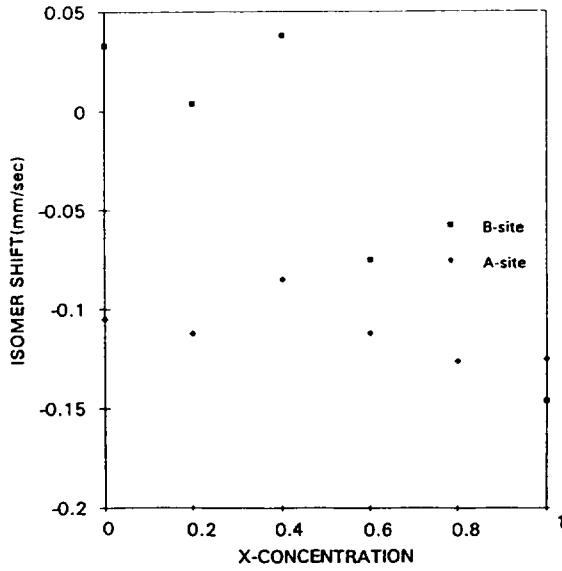


Fig. 5. The isomer shift of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 77K

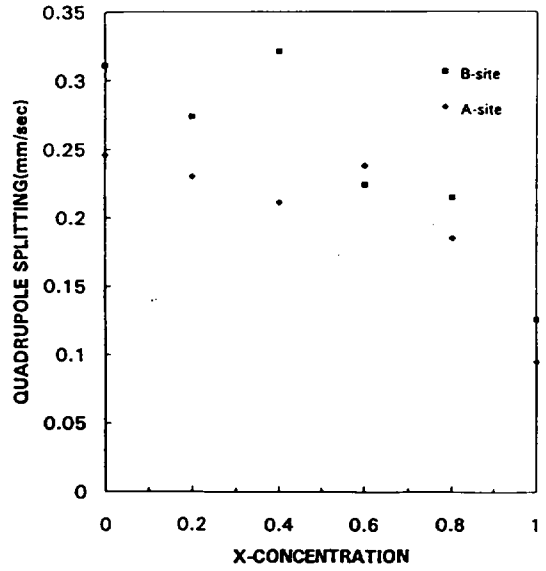


Fig. 7. The quadrupole splitting of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 77K

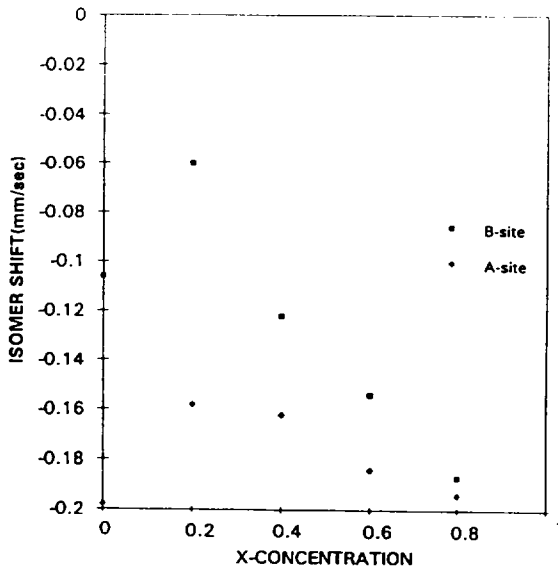


Fig. 6. The isomer shift of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 300K

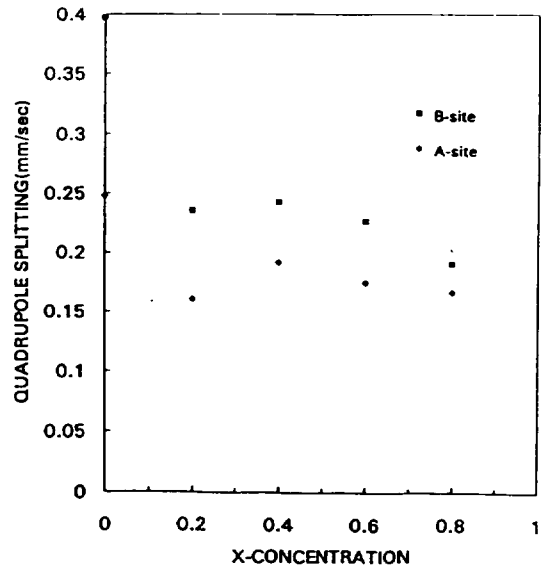


Fig. 8. The quadrupole splitting of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 300K

특히 혼합형 ferrite에서 quadrupole splitting 값의 변화는  $\mu$ 가 증가하면 전기장 기울기는 감소한다는 사실을 보고한바 있다.<sup>(27)</sup> 그러나  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ferrite계의 quadrupole splitting 값은  $x$ 에 따른 뚜렷한 의존성을 보이지 않기 때문에  $\mu$ 값에 의한 해석이 불가능하며 이러한 현상은 Ni-Cd 혼합형 ferrite에서 관찰된 바 있다.<sup>(28)</sup>

77K에서 magnetic hyperfine splitting값은 Fig. 9와 Fig. 10에서 본 바와 같이  $x$ 값이 증가에 따라 감소하고, 300K에서도 마찬가지로 양상을 보이고 있다. 또한 octahedral site의 magnetic hyperfine splitting값이 tetrahedral site의 magnetic hyperfine splitting 값보다 큼을 알 수 있다.

이와같이 tetrahedral site의 magnetic hyperfine splitting값이 작은 것은 tetrahedral site의 공유 결합성이 더 커서 tetrahedral site에서의 spin delocation 정도가 큰 때문으로 생각된다. 그러나 단지  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 공유결합성에 의한 것이라 단정하기는 어려우며 이것은 magnetization의 측정에 의한 효과가 고려되어야 하지만 본 실험에서는 실행하지 못하였다.

일반적으로 ferrite의 자기적 성질은 금속 양이온의 종류와 site 분포에 따라 민감하게 변한다. Neel은 ferrite의 두 site에 모두 자성이온이 존재하는 경우에는 두 site에 존재하는 이온의 총 자기 spin이 collinear하게 배열되어 A-A와 B-B상의 작용에 의한 준강자성을 갖는다고 하였다.<sup>(29)</sup> 그러나 Yafet와 Kittel은 비자성 이온의 포함된 혼합형 ferrite의 경우에 canting 현상이 일어나 자기적 구조가 바뀐다고 보고한 바 있다.<sup>(30)</sup> tetrahedral site와 octahedral site 두 자리 모두에서 비자성 양이온의 비율이 상당히 높은 경우 non-collinear spin 구조가 가능하다. 최근 연구결과에 의하면

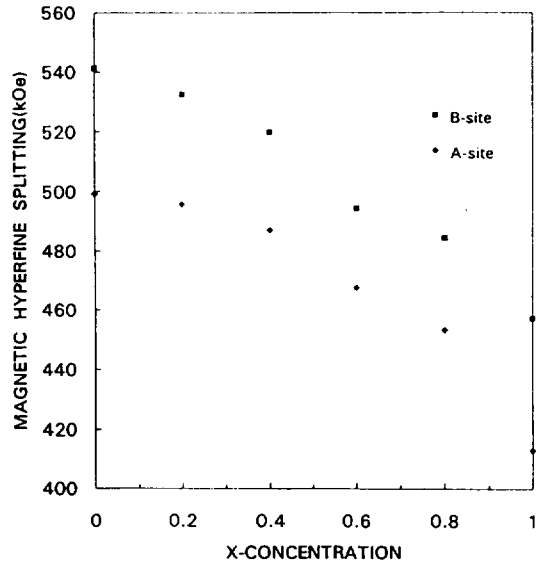


Fig. 9. The magnetic hyperfine field of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 77K

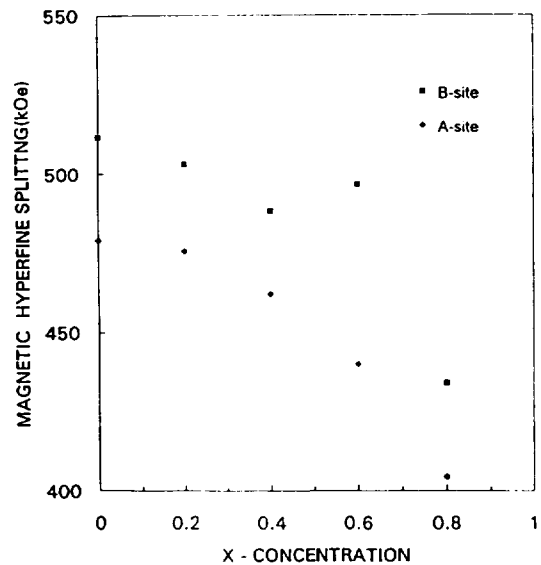


Fig. 10. The magnetic hyperfine field of  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  as a function of  $x$  at 300K

spin canting이 spinel 준강자성체의 tetrahedral site와 octahedral site 중 어느 한자리에서만 가능한 것이 아니라 두 양이온 site중 어느 한 곳에서는 물론 두 site 모두에서도 동시에 존재하는 것이 가능한 것으로 보고되고 있다. canted spin structure의 존재를 확인하기 위해서는 DC magnetization의 측정이 이루어져야 하지만 본 실험에서는 실행하지 못하였고 단지 비자성 이온이 증가함에 따른 영향으로 collinear spin structure 보다는 canted spin structure를 갖는 것으로 생각된다.

$NiFe_{2-x}Ga_xO_4$ 의 공명흡수 선폭  $\Gamma$ 는 모든 공명흡수선에 대한 평균값이며, Fig. 11와 Fig. 12에 보인 바와 같이 77K와 300K에서의 선폭값은 x값이 증가함에 따라 증가한다. Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수 선폭은 고체내의 양이온등의 무질서한 분포가 자기적 성질에 미치는 영향을 설명하는데 유용하다.

흡수선폭의 변화는 전자의 완화시간  $\tau_s$ 와 Mössbauer 동위핵의 Lamor 세차시간  $\tau_L$ 의 관계로서 설명된다.<sup>(31)</sup>  $\tau_s$ 가  $\tau_L$ 에 비해 상당히 큰 경우 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수율을 나타내며 선폭은 좁은편이다. x가 증가함에 따라 선폭이 점점 증가하는 것은  $\tau_s$ 가 서서히 감소하는 것으로 해석할 수 있으며 이것은 준강자성체에서 작용하는 tetrahedral site와 octahedral site 모두에 chemical disorder가 존재하는 경우 두 site에 있는 Fe이온 주변의 이온들이 서로 다른 ion configuration을 갖게 되어 tetrahedral site와 octahedral site 모두에서 광범위한 전기장 구배가 형성되어 이에 따른 다양한 크기와 방향, 부호, 대칭성을 갖게됨에 따라 나타나는 현상이다. 따라서 A, B 두 site에 자리하고 있는 Fe이온과 주변 이온들에 의한 광범위한 전기장 구배로부터 기인된 현상으로 생각되어진다.

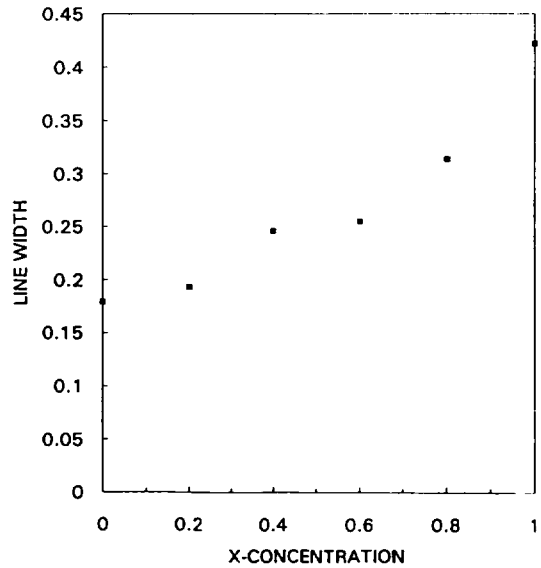


Fig. 11. The line width of  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  as a function of x at 77K

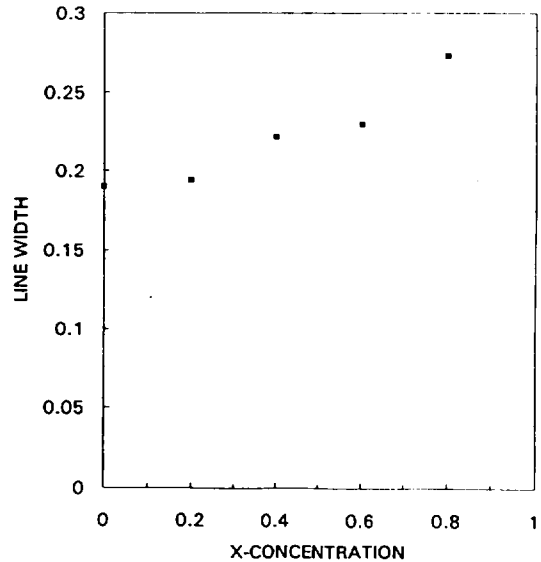


Fig. 12. The line width of  $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$  as a function of x at 300K

#### IV. 결 론

본 연구에서는 X선 회절스펙트럼과 Mössbauer 분광법을 이용하여  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ferrite계에 대한 구조 및 자기적 성질을 조사하였다. X선 회절 스펙트럼을 ASTM card와 비교하여 구조를 확인한 결과 조성비에 관계없이 spinel구조의 단일 상만을 가지며, 격자상수는  $x$ 값이 증가함에 따라 큰 차이를 보이지 않음을 알았다. 이것은 Fe 이온자리 대신 A-site와 B-site에 대치된 Ga이온의 이온 반경이 Fe이온의 이온 반경과 큰 차이가 없음을 나타내고 있다.

조성비에 따른 Mössbauer 스펙트럼은 A-site와 B-site에 의한 peak가 중첩되어 나타났고  $x$ 값이 증가함에 따라 Fe 이온의 양이 작아져 peak의 강도가 감소함을 알 수 있었다.  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ferrite계의 자기적성질은 Ga의 농도에 따라 크게 변하지 않고 준강자성을 나타냄을 알 수 있다. 이것으로부터 금속 양이온 분포식을 계산한 결과 Ga 이온은 octahedral site와 tetrahedral site에 거의 같은 비율로 존재하여 어느 한 site를 선호하지 않는 것으로 확인되었다. 또한  $x$ 값의 증가에 따른 isomer shift값은 감소하며  $-0.146\text{mm/sec} \sim -0.033\text{mm/sec}$ 의 범위에 존재하는 것으로서 Fe는  $\text{Fe}^{3+}$  상태임을 알았다. isomer shift값에서 tetrahedral site에서의 값( $-0.198\text{mm/sec} \sim -0.085\text{mm/sec}$ )이 octahedral site에서의 값( $-0.146\text{mm/sec} \sim -0.033\text{mm/sec}$ )보다 작은 것은 octahedral site에서의 Fe-O원자 결합거리가 크기 때문이다.

quadrupole splitting 값은  $x$ 값의 증가에 따라 다소 감소하지만 거의 변화가 없고, magnetic hyperfine splitting 값은 Ga의 농도가 증가함에

따라 감소하며 canted spin 구조를 갖는다.  $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  ferrite계의 공명흡수 선폭은  $x$ 값이 증가함에 따라 증가한다.

#### V. 참고문헌

- [1] Sawatzky, A., F. Van der Woude, and A. H. Morrish. 1969. *Phys. Rev.* 187, 747.
- [2] Verwey, E. J. and E. L. Heilmann. 1947. *J. Chem. Phys.* 15, 174.
- [3] Verwey, E. J., P. W. Haayman, and F. C. Romeijn. 1947. *J. Chem. Phys.* 15, 181.
- [4] Jarocki, E., W. Kubel, and J. Wenda. 1969. *Phys. Stat. Sol.* 34, K17.
- [5] Kirsch, B., A. Gerard, and M. Wautelet. 1974. *J. Phys. C.* 7, 3633.
- [6] Komatsu, T. and N. Soga. 1980. *J. Appl. Phys.* 51, 601.
- [7] Robert, R. Shaw and James H. Heasley. 1967. *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 297.
- [8] Van der Woude, F., G. A. Sawatzky, and A. H. Morrish. 1968. *Phys. Rev.* 167, 533.
- [9] Chappert, J. and R. B. Frankel. 1967. *Phys. Rev. Lett.* 19, 570
- [10] Daniels, J. M. and A. Rosencwaig. 1970. *Canadian J. Phys.* 48, 381
- [11] Dickof, P. A., P. J. Schurer and A. H. Morrish. 1980. *Phys. Rev.* 22, 115
- [12] Dege, G., J. Suwalski, E. Wieserand

- and R. Kabish. 1981. *Phys. Status Solidia*, 65, 669.
- [13] Hauet, A., J. Teillet, B. Hannoyer and M. Lenglet. 1987. *Phys. Status Solidi a*, 103, 257.
- [14] Jacobs, I. S. 1960. *J. Phys. Chem. Solids*, 15, 54.
- [15] Srivastava, J. K., K. Le Dang and P. Veillet. 1986. *J. Phys. C*, 19, 599.
- [16] Stadnik, Z. M. and W. Zarek. 1984. *Phys. Rev. B* 34, 1820.
- [17] Efthimiadis, K. G., K. G. Melidis and I. A. Tsoukalas. 1992. *J. Magn. Magn. Mater.* 103, 30.
- [18] Haneda, H. et al. 1980. Ferrites ; Proceeding of the International Conferences
- [19] Haneda, H. et al. 1987. *J. Solid State Chem.* 68, 273.
- [20] Lee, S. H. et al. 1990. *Solid State Commun.* 74, 1.
- [21] Osborne, M. D., M. E. Fleet and G. M. Bancroft. 1984. *J. Solid State Chem.* 53, 174.
- [22] Kulshreshtha, S. K. 1986. *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 638.
- [23] Maxwell, L. R. et al. 1953. *Phys. Rev.* 92, 5.
- [24] Cosgrove, J. G. and R. L. Collins. 1971. *Nucl. Instr. and Meth.* 95, 269.
- [25] Ko, J. D. 1992. A Study on Magnetic Properties of the  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  by Mössbauer Spectroscopy. Ph. D Thesis
- [26] Hudson, A. and H. J. Whitfield. 1967. *Mol. Phys.* 12, 165.
- [27] Patil, V. U., R. G. Kulkarni. 1979. *Solid State Commun.* 31, 551.
- [28] Eissa, N. A., A. A. Bargat and M. K. Fayek. 1977. *J. Phys.* 7, 2209.
- [29] Neel, L. 1948. *Ann. Phys.* 3, 137.
- [30] Yafet, Y. and C. Kittel. 1952. *Phys. Rev.* 87, 290.
- [31] Van der Woude, F. and A. J. Dekker. 1965. *Phys. Stat. Sol.*, 9, 775.