

## $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 의 결정학적 구조 및 Mössbauer 효과

강에신 · 최원준 · 윤태건 · 홍성락 · 고정대  
제주대학교 물리학과

### A Study on the Crystallographic Structure and Mössbauer Effect of $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$

Ae-Shin Kang, Won-Jun Choi, Tae-Gun Yoon, Sung-Rak Hong, Jeong-Dae Ko

#### Abstract

$Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  spinel ferrite에 대하여 X-선 회절과 Mössbauer 스펙트럼을 조사하였다. X-선 회절상으로부터  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 는 면심입방구조를 가지는 spinel ferrite임을 확인하였고 Ni 함유량  $x$ 가 증가함에 따라 격자상수는 선형적으로 감소하여 8.3750 Å ~ 8.3357 Å의 값을 나타내었다. Mössbauer 스펙트럼은 모든 시료가 초미세 자기장에 의한 공명흡수선이 나타나고 Ni 함유량  $x$ 가 증가됨에 따라 초미세 자기장은 20K와 300K에서 모두 증가하고 있다. I.S.값이 0.2569mm/sec에서 0.3564mm/sec 사이에 존재하는 것으로  $Fe^{3+}$ 로 이루어져 있으며, Q.S.값은  $x$ 의 조성비에 따른 뚜렷한 변화가 없다.

#### I. 서론

자계중에 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 자기 특성이 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 특성

은 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[1-2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>. 이와같은 한 종류의 2+ 금속 이온으로 구성된 ferrite들에 대한 기본적 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.

Mössbauer 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  $x$ 를 0.0에서부터 1.0까지 0.2 간격으로 변화시켜가며 X-선 회절과 Mössbauer 분광법을 이용하여 이온들의 site 선호도에 따른 재분포에 따른 격자구조의 변화와 자화 과정을 조사 분석하였다.

## II. 실험

본 실험에서는 미국 Aldrich사의  $Fe_2O_3$ (99%)와 일본 Junsei사의 고순도의 NiO, MgO를 사용하여 Ni-Mg ferrite를 만들었다. 시료의 조성비는  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 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. 시약이 충분히 혼합한 후 자연 건조시켜 에탄올을 제거하였다. 이렇게 혼합된 시료들은 연소 boat에 담아 siliconit를

발열체로 사용한 전기로 내에서 공기분위기로 소결시켰다. 이때, 각각의 시료들은  $1100^{\circ}C$ 에서 10시간동안 3차에 걸쳐 소결한 후 자연냉각 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.

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

Mössbauer 분광기 (미국 Austin사의 s-600)는 등가속도형으로서 측정시  $\gamma$  선원과 검출기사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 16mm/sec$ 가 되도록 조절하였다. 사용한  $\gamma$  선원은  $6\mu m$  두께의 rhodium에 전착시킨  $10mCi Co^{57}$ 동위원소이다.

저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 sample holder에 시료를 압축해서 고정시킨후 진공장치를 사용하여  $10^{-5}Torr$ 까지 배기시킨 후 측정하였다.

## IV. 결과 및 논의

본 실험에서 제작한  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 의 X-선 회절상을 상온에서 측정한 결과 모든 시료는 면심입방 구조를 갖는 spinel 단일상만 나타나는 것을 알았다<sup>[4]</sup>.  $x$ 가 0.0인 시료는 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), (731)면에 의한 X선 회절상을 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 회절상을 나타냈으며,  $NiFe_2O_4$ 에 대한 JCPDS card와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 회절 상은 Fig. 1에 나타냈으며, Fig. 1에서 나

타났듯이 (222)면에 의한 회절상이  $x$ 값의 증가에 따라 증가하였다. 더 찾아낸  $2\theta$ , d, h, k, l 값을 이용하여 Nelson-Riley의 외삽법으로  $\cos^2\theta = 0$ 이 되도록 최소자승법으로 계산하여 구하였고 이로부터 구한 격자상수 값은 8.3357 Å ~ 8.3750 Å 이었다. 일반적으로 알려진  $MgFe_2O_4$ 의 격자 상수값은 8.3600 Å 정도이며, 시료는 8.3750 Å 정도로 값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한  $NiFe_2O_4$ 에 대해 알려진 격자 상수 값은 여기서 격자상수는 X-선 회절상으로 부 8.3390 Å 이고, 이것은 본 실험 data  $x=1.0$ 의 격자 상수값 8.3357 Å 과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다<sup>[5]</sup>.

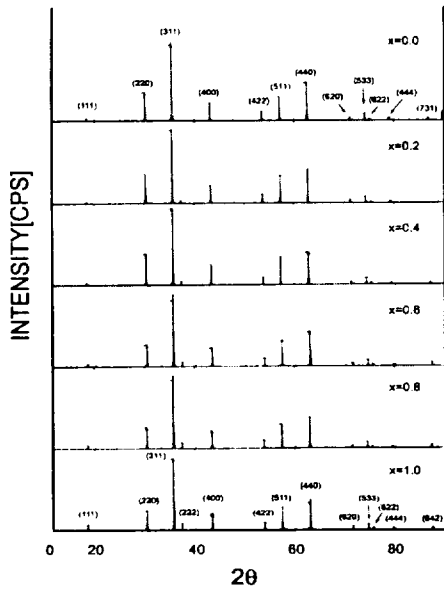


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 300K.

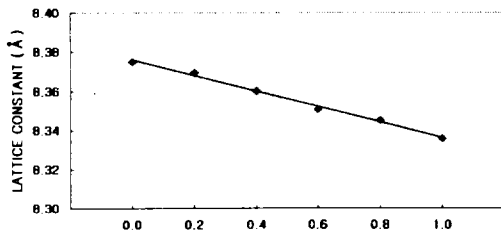


Fig. 2 The lattice constants of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of  $x$ .

따라서 Fig. 2에 나타난 바와 같이  $x$ 값에 따른 격자 상수의 변화는  $x$ 값이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 현상과도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

$Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ferrite의  $x$ 값에 따른 20K와 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 Fig. 4에 보인 바와 같다. 20K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼에서 시료 모두 공명흡수선의 끝부분이 뚜렷이 분리된 두

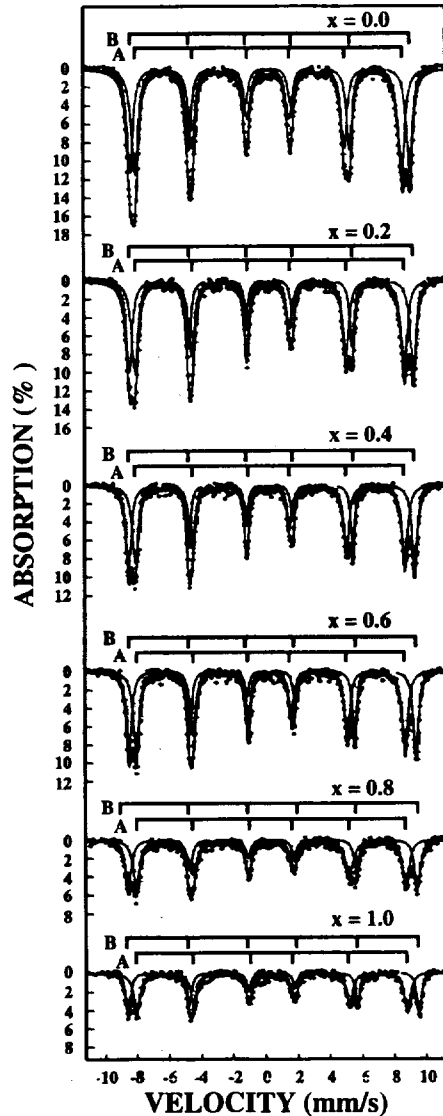


Fig. 3 The Mössbauer spectra of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 20K

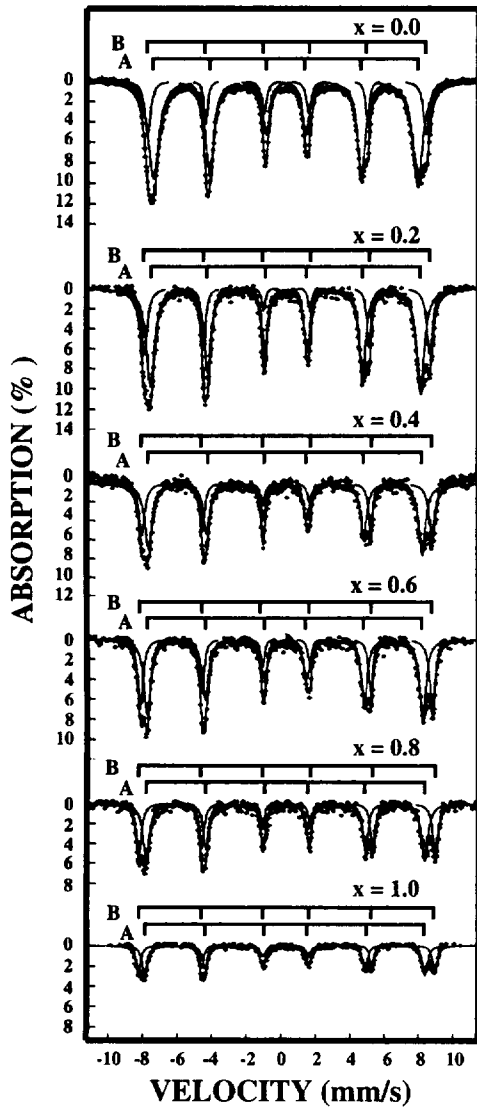


Fig. 4. The Mössbauer spectra of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) at 300K

쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수선으로 나타났다. x값이 증가함에 따라 공명흡수선 양 끝의 폭이 넓어지는 것으로 보아 Ni이온이 Mg이온보다 더 강한 자성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

X선 회절상에서 확인한 바와 같이 x가 0.0인 시료와 x=1.0인 시료는 각각  $MgFe_2O_4$ 와  $NiFe_2O_4$ 의 구조와 같았다. 따라서  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 Mössbauer 스펙트

럼은 이 두 ferrite의 구조를 이용하여 해석하였다.

Jani 등에 의하면  $MgFe_2O_4$ 의 금속 양이온 분포에 대한 구조식은  $(Mg_{0.08}Fe_{0.02})^A[Mg_{0.22}Fe_{1.08}]^B O_4$  이 된다고 하였다<sup>[6-7]</sup>. 일반적으로 Ni 이온은 Mg 이온보다 더 강하게 B자리를 선호하는 것으로 알려져 있으므로 x가 증가함에 따라 Mg와 Fe이온은 A자리와 B 자리에 나누어 분포하게 되며 B자리의 Mg 이온이 감소하여 A자리로 이동한다고 해석할 수 있다<sup>[8-9]</sup>.

Mössbauer 스펙트럼을 컴퓨터로 계산할 때 사용한 기본 함수는 Lorentzian 선형식이다.

20K에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 x값에 따른 각 자리에서의 isomer shift값은 Fig. 5에서 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 s전자 밀도에 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<sup>[10]</sup>.

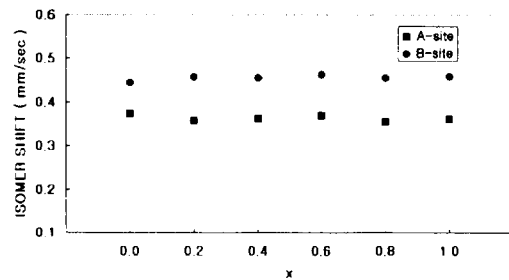


Fig. 5. The isomer shift of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of x at 20K.

또한 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼으로부터 x값에 따른 각 자리에서의 isomer shift값은 Fig. 6에서 보인 바와 같이 0.2569mm/sec에서 0.3564mm/sec 사이에 존재하며 x값의 증가에 따라 아주 미세하게 증가하

는 경향을 가지며 20K에서와 마찬가지로 B자리에 의한 값이 A자리에 의한 값보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 두 온도에 대한 isomer shift값으로부터 Fe 이온은 3개의 이온으로 이루어져 있음을 알 수 있다<sup>[11-12]</sup>.

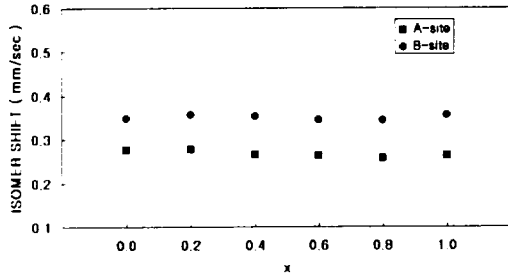


Fig. 6 The isomer shift of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of x at 300K.

$Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 에 대한 20K와 300K에서의 quadrupole splitting(Q.S) 값은 Fig. 7와 Fig. 8에서 본 바와 같이  $-0.0108\text{mm/sec}$ 에서  $0.0478\text{mm/sec}$  사이에 존재하며 x값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는다. 일반적으로 quadrupole splitting 값은 전기장 기울기(EFG)의 영향을 크게 받으며<sup>[13]</sup>, spinel 구조를 갖는 결정체의 전기장 기울기는 산소 이온의 위치 편이도인 산소 편이도와 격자상수 a와 관계가 있다. 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.

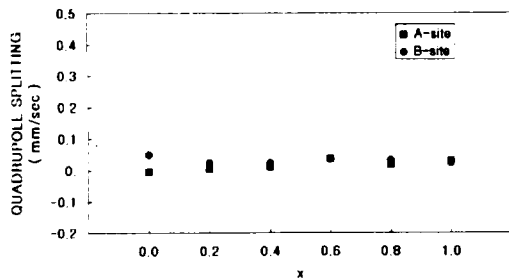


Fig. 7 The quadrupole splitting of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of x at 20K.

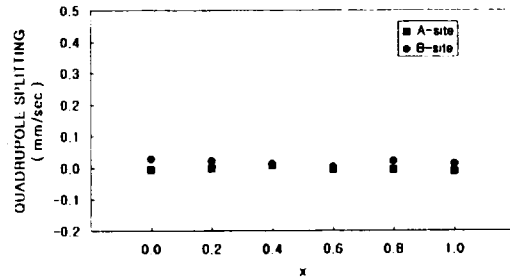


Fig. 8 The quadrupole splitting of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of x at 300K.

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.

Fig. 9과 10은 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  $513.088\text{kOe} \sim 557.702\text{kOe}$  범위에 존재하며, 300K에서는  $470.155\text{kOe} \sim 526.869\text{kOe}$  범위에 존재함을 알 수 있었다. 초미세자기장( $H_{hf}$ )은 x값이 증가함에 따라 증가함을 보여 주고 있는데 이것은 Ni가 Mg보다 강한 자성을 띠고 있는 사실과 일치하였다. 또한 두 온도에서 측정된 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-B 상호작용이 자기적 성질에 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 이러한 Yafet-Kittel의 기울어짐 현상은 특히 혼

합형 ferrite에서 많이 발생한 다고 알려져 있다. 따라서 이 시료의 경우 Yafet과 Kittel의 자기구조에 의한 자기적 성질로 해석하는 것이 타당하다.

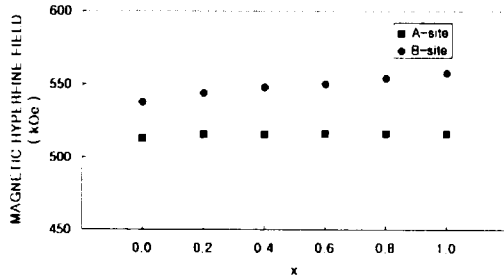


Fig. 9 The magnetic hyperfine field of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of  $x$  at 20K.

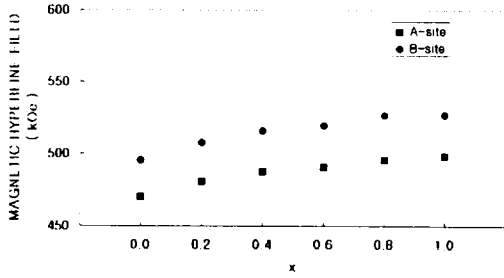


Fig. 10 The magnetic hyperfine field of  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  as a function of  $x$  at 300K.

### V. 결 론

본 연구는 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 의 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

X-선 회절상은 (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. 이것으로부터  $x$ 값에 관계없이  $Ni_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ 는 spinel 단일상만

존재함을 알았다. X선 회절상으로부터 구한 격자상수는  $8.3750 \text{ \AA} \sim 8.3357 \text{ \AA}$ 까지 선형적인 감소를 나타냈으며 이것은  $NiFe_2O_4$  격자 상수값인  $8.3390 \text{ \AA}$ 에서  $MgFe_2O_4$  격자 상수값인  $8.3600 \text{ \AA}$ 의 값과 거의 일치한다.

isomer shift 값은  $0.2569 \text{ mm/sec}$ 에서  $0.3564 \text{ mm/sec}$ 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 때문으로 해석된다. quadrupole splitting 값은 거의 변화없이  $-0.0108 \text{ mm/sec}$ 에서  $0.0478 \text{ mm/sec}$  사이에 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  $513.088 \text{ kOe}$ 에서  $557.702 \text{ kOe}$  사이에서 분포되며, 300K에서는  $470.155 \text{ kOe}$ 에서  $526.869 \text{ kOe}$  사이에서  $x$ 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 알았다.

### 참고문헌

1. V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, J. P. Kirkland, Appl. Phys. Lett., 68, 15 (1996).
2. L. Cser. et. al., Phys. Stat. Sol., 27, 131 (1968).
3. M. A. Amer, Phys. Stat. Sol(a), 151 (1995).
4. R. Mitra, R. K. Puri and R. G. Mendiratta, J. Mat. Sci., 27 (1979).
5. Alex Goldman, Modern Ferrite Technology.
6. N. N. Jani, Bimal S. Trivedi, H. H. Joshi and R. G. Kulkarni, Hyperfine Interactions, 110(1997).
7. Y. Purushotham, M. Singh, S. P. Sud and P. Venugopal Reddy, International J. Modern Phys. B., 12, 22 (1998).
8. A. A. Sattar, A. H. Wafik and K. M. Kandil, J. Appl. Phys., 29 (1996).
9. K. Tsukimura, S. Sasaki and N. Kimizuka, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 6A (1997).
10. 조익한 · 양재석 · 김웅찬 · 강신규, J. Korean

- Magn. Sci., 6, 6 (1996).
11. C. S. Kim, Y. S. Yi and K. T. Park. J. Appl. Phys., 85, 8 (1999)
12. C. R. Blunson, G. K.T Thompson and B. J. Evans. Hyperfine Interaction, 90 (1994)
13. P. Gutlich, K. M. Hasselbach, H. Rummel and H. Splering. J. Chem. Phys., 81, 3 (1984).