

Mössbauer 분광법을 이용한 $10\text{MnO}_2\text{-}10\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Na}_2\text{O-}50\text{SiO}_2$ 유리내의 Fe^{3+} 이온에 관한 연구

洪 致 裕*
 朴 冠 鎬**
 白 承 道***
 洪 性 樂****

I. 서 론

Mössbauer 분광법을 이용한 유리내의 철이온에 대한 연구는 철이온의 원자가 상태나 배위수 및 자기적 성질에 관한 많은 정보를 제공한다.¹⁻³⁾ 또한 Mössbauer parameter의 온도의존성을 조사하여 시료의 Debye 온도나 자기적 특성을 알 수 있다.^{4,5)} 특히 유리의 결정화에 따른 Mössbauer 효과에 관한 연구로부터 결정화에 의한 유리의 구조변화를 설명할 수 있다.³⁾ 이러한 유리의 결정화에 대한 연구로서 R.R. Shaw는 silicate 유리내에서 MnFe_2O_4 의 응축에 의한 상자성 자기특성을⁶⁾, D.W. Collins 등은 silicate 유리내에서 NaFeO_2 의 응축에 따른 Mössbauer spectrum을 조사한 바 있다.⁷⁾

이에 본연구에서는 10% MnO_2 , 10% Fe_2O_3 , 30% Na_2O , 50% SiO_2 의 조성비로 급냉시킨 유리와 열처리한 유리를 준비하였다. 급냉시킨 유리의 Mössbauer spectrum은 저온영역에서 측정되었으며, 이 때 나타나는 공명흡수 면적, center shift 및 quadrupole splitting 값의 온도의존성을 조사하고 이유리의 Debye 및 Einstein 온도를 결정하였다.

* 理科大學 物理學科 教授

** "

*** 光云大學 講師

**** 濟州大學 物理學科 副教授

또한 열처리한 유리의 Mössbauer spectrum 을 상온에서 측정하여 열처리 온도에 따른 isomer shift 와 quadrupole splitting 값의 변화를 조사하였다.

II. 실험

1. 시료제작

본연구에서는 Reagent grade 의 MnO_2 , Fe_2O_3 , Na_2CO_3 , SiO_2 분말을 각각 10%, 10%, 30%, 50%의 몰비로 고투 혼합하여 자기도가니에 넣어 전기로를 사용하여 약 $700^\circ C$ 에서 1 시간동안 유지시켜 CO_2 기체와 수분을 제거하고 $1200^\circ C$ 에서 2 시간동안 용융시킨 다음 구리판에 부어 급냉시킨 유리를 제조하였다. 또한 이 유리를 530, 560, 590, 630, 670, $710^\circ C$ 의 온도에서 각각 5 시간동안 열처리하여 상온까지 서서히 냉각시켜 열처리한 유리를 제작하였다. 이렇게 준비된 시료들을 고온 분말로 만들어 200mg 을 직경 20mm 의 환형으로 고르게 분포시켜 흡수체로 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

급냉시킨 유리의 유리상태의 여부와 열처리된 유리의 결정화는 파장이 1.5418\AA 인 $CuK\alpha$ 선을 사용한 Philips 사의 X-ray diffractometer 로 확인하였다. 또한 Mössbauer spectrum 을 측정하기 위하여 Motorola 6800 컴퓨터로 제어되는 Austin 사의 등가속도형 Mössbauer spectrometer (S-600) 를, 저온장치는 Air product 사의 helium compressor 와 digital temperature controller (APD-F) 를 사용하였다. 실험에 사용한 γ 선원은 로듐에 dope 시킨 $5mCi Co^{57}$ 이었다.

급냉시킨 유리의 Mössbauer spectrum 은 저온영역에서, 열처리된 유리의 spectrum 은 상온에서 측정하였다. 저온실험의 경우 급냉시킨 유리를 cryostat 내부의 sample holder 에 부착한 후 진공장치를 사용하여 cryostat 내부를 10^{-5} Torr 의 진공도로 유지하면서 helium compressor 를 가동시켜 60K 까지 수행하였다. 이때 각 측정온도는 $\pm 1K$ 이하의 오차를 유지하였다. 측정이 끝난 후 Motorola 6800 컴퓨터에 누적된 측정값들을 Apple II 컴퓨터로 이송시켜 diskette 에 저장하여 분석하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 논의

1. X-ray 회절 pattern

X-ray diffractometer 를 사용하여 급냉시킨 유리에 대한 회절 pattern 을 조사해 본 결과 유리임을 알 수 있었고, 열처리한 유리내에는 Fig.1에 보인 것처럼 결정체가 형성되어 있음을 알 수 있다. 이때 나타난 peak 들을 ASTM card 와 비교해 본 결과 열처리한 유리내에 형성된 결정체들은 주로 Na_2SiO_3 , $\beta\text{-NaFeO}_2$, MnFe_2O_4 임을 알 수 있었다. 또한 이러한 peak 들의 강도는 열처리 온도가 높아짐에 따라 강해짐을 볼 수 있었다.

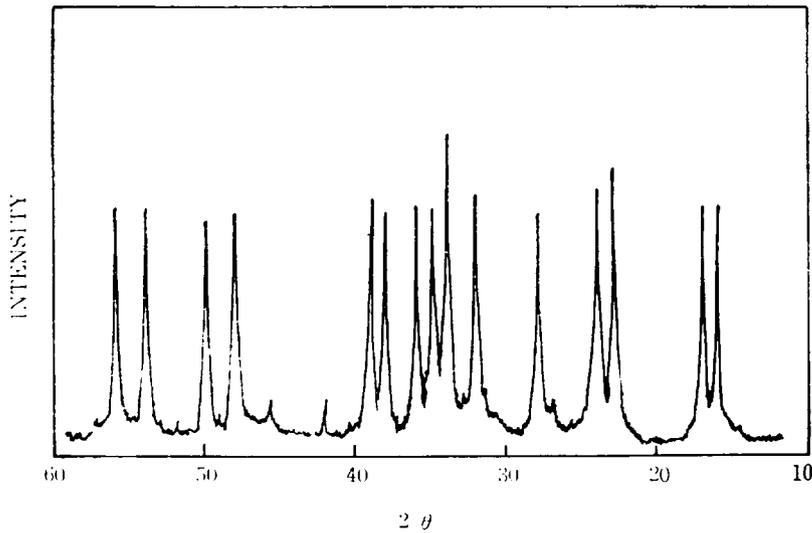


Fig.1. X-ray diffraction pattern for the heat-treated glass at 710°C for 5 hours.

2. 급냉시킨 유리의 온도에 따른 Mössbauer spectra

급냉시킨 유리에 대해 60K 부터 300K 까지 조사한 Mössbauer spectrum 은 측정 온도

에 관계없이 모두 quadrupole splitting에 의한 doublet이었다. 이 spectrum을 least square method를 사용하여 Lorentzian line shape 식에 컴퓨터로 fitting하여 구한 공명 흡수 면적, center shift 및 quadrupole splitting의 온도의존성은 다음과 같다.

1) 공명 흡수 면적

Fig. 2는 급냉시킨 유리에 대한 공명 흡수 면적의 온도의존성을 보인 것으로서 저온으로 갈수록 공명 흡수 면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 공명 흡수 면적이 원자의 열운동과 관계있는 recoil free fraction f 에 비례하며, $f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$ 인 관계¹⁾에 의해 저온으로 갈수록 열진동 변위 x 가 감소하기 때문이다.

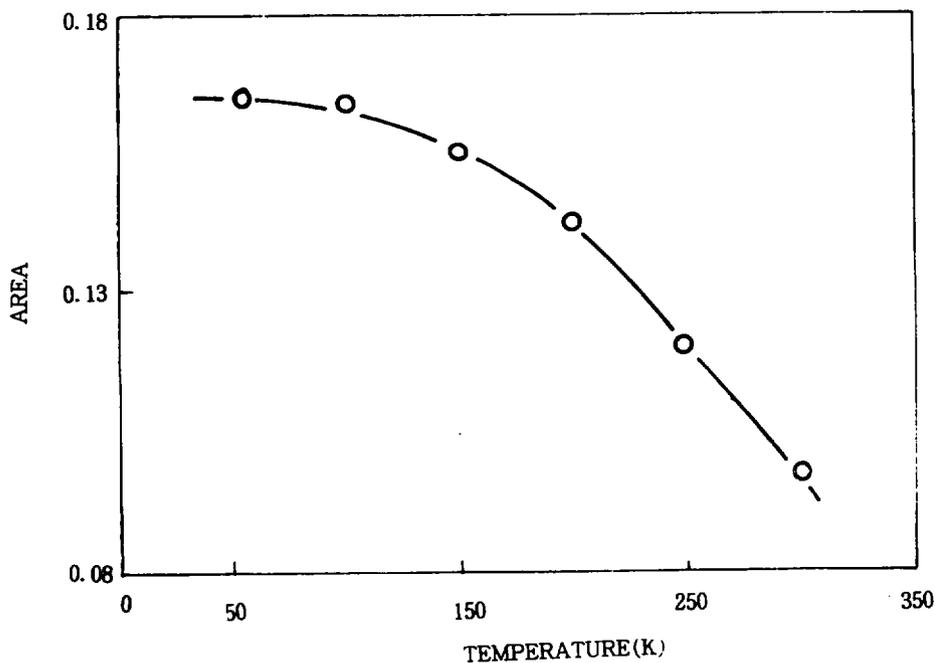


Fig. 2. Temperature dependence of absorption area for the quenched glass.

2) Center shift

center shift는 온도의 영향을 받지않는 isomer shift와 온도의 영향이 크게 미치는 second order Doppler shift의 향으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\delta_{l.s.} = \delta_{l.s.} - \delta_{s.o.d.}$$

$$\left(\begin{array}{l} \delta_{l.s.} = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gr}^2) \{ |\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \} \\ \delta_{s.o.d.} = E_0 \langle v^2 \rangle / 2C^2 \end{array} \right)$$

따라서, 고온의 경우에는 $\delta_{s.o.d.}$ 항에서 열진동 속도항 $\langle v^2 \rangle$ 이 온도 T 에 비례하므로 $\delta_{c.s.}$ 는 온도 T 와 선형적인 관계를 갖는다. 그러나 저온으로 감에 따라 zero-point energy에 의한 운동의 영향이 심하게 작용하여 이러한 선형성을 잃게되어 Fig. 3의 실험결과와 같이된다. 여기서 Mazo와 Kirkwood가 제안한⁹⁾ kinetic 온도 T^* 를 사용하여 모든 온도영역에서 $\delta_{c.s.} \propto T^*$ 의 관계로 나타낼 수 있으며 이 관계를 이용하여 Debye 및 Einstein 온도를 결정할 수 있다.¹⁰⁾

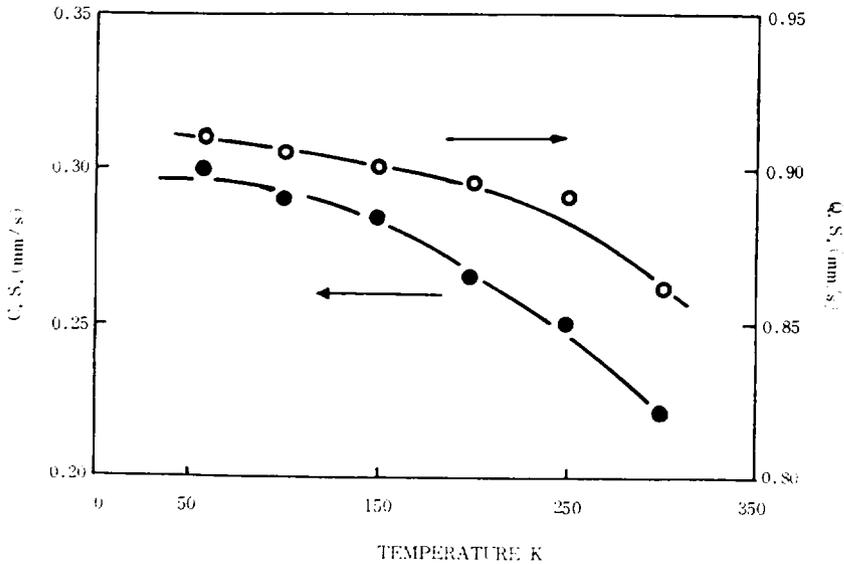


Fig. 3. Temperature dependence of center shift (●) and quadrupole splitting (○) values for the quenched glass.

3) Quadrupole splitting

quadrupole splitting 값 E_Q 는 전기 4중극 모멘트 Q 와 전기장 기울기의 z 축 성분 V_{zz} 로 다음과 같이 표현된다.

$$E_q = \frac{1}{2} e Q V_{zz}$$

여기서 V_{zz} 는 Fe^{57} 핵 주위의 이온에 의한 ligand contribution과 Fe^{57} 핵 자체의 가전자에 의한 valence electron contribution으로 이루어져 있으며 $V_{zz} = 2qr^{-3}$ 으로 표현할 수 있다.¹¹⁾ 여기서 q 는 Fe^{57} 핵 주위의 전자나 또는 그외의 이온의 전하이며, r 은 Fe^{57} 핵과 이러한 전하들 사이의 거리이다.

Fig. 3에 quadrupole splitting 값의 온도에 따른 변화를 나타내었으며, quadrupole splitting 값이 저온으로 갈수록 증가함을 볼 수 있다. 이것은 원자의 열진동 변위가 저온일수록 짧아짐으로써 Fe^{57} 이온과 주위의 전하 사이의 결합거리가 감소하기 때문이다.

4) Debye 온도와 Einstein 온도

center shift와 kinetic 온도를 이용하여 급냉시킨 유리의 Debye 및 Einstein 온도를

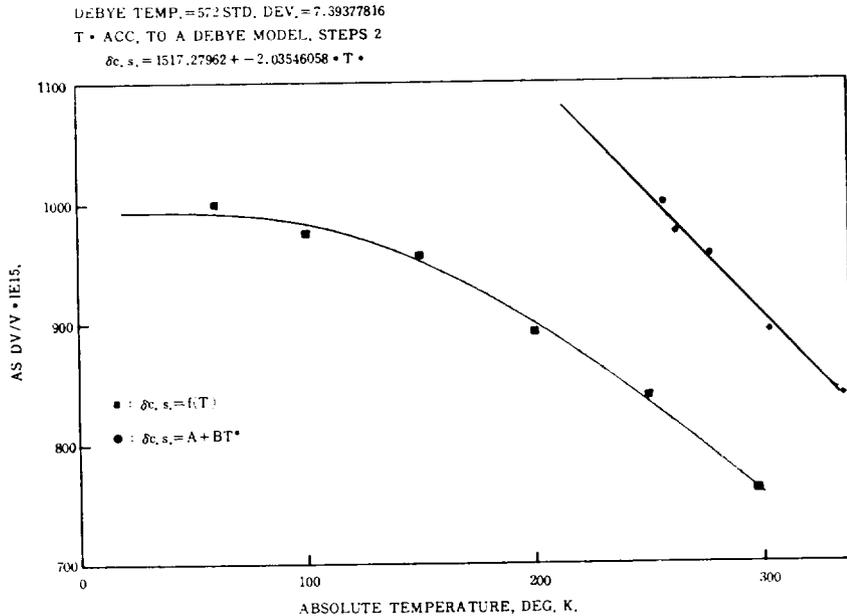


Fig. 4. Center shift of the quenched glass vs. T (-■-) and T^* (-●-) for determining the Debye temperature.

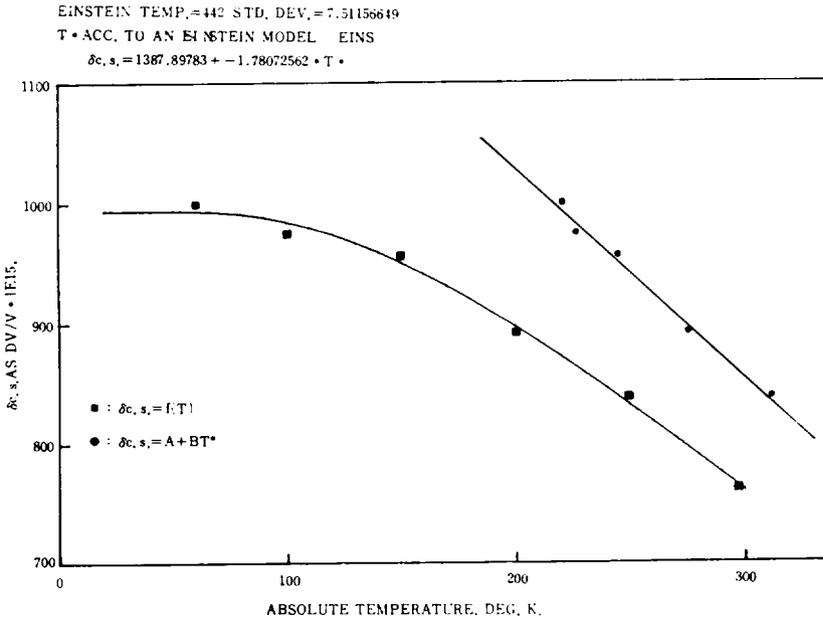


Fig. 5. Center shift of the quenched glass vs. T (■) and T^* (●) for determining the Einstein temperature.

결정하기 위하여 고체의 Debye 모형과 Einstein 모형에 대해 $\delta_{c, s} = A + BT^*$ 의 관계를 이루도록 Apple II 컴퓨터를 사용하여 fitting 하였다. Fig. 4와 Fig. 5가 각모형에 대한 fitting 결과이며 Y축은 온도변화에 따른 center shift의 변화를 고체의 격자진동수의 변화로 나타내었고¹²⁾, X축은 온도를 나타내었다. 컴퓨터 fitting으로 결정된 Debye 온도와 Einstein 온도는 각각 572K와 442K이었다. 또한 두온도의 비 θ_E/θ_D 는 0.77이었으며, 이값은 이론값 0.75¹³⁾와 거의 일치함을 알 수 있다.

3. 열처리온도에 따른 Mössbauer spectra

Fig. 6은 열처리온도에 따라 나타나는 Mössbauer spectrum을 보이고 있다. spectrum은 큰 변화없이 한쪽의 흡수선이 감소된 doublet로 나타나고 있다. 이것은 급냉시킨 유리가 isotropic한 구조를 갖는 것에 비해, 열처리한 유리는 내부에 결정체가 형성되어

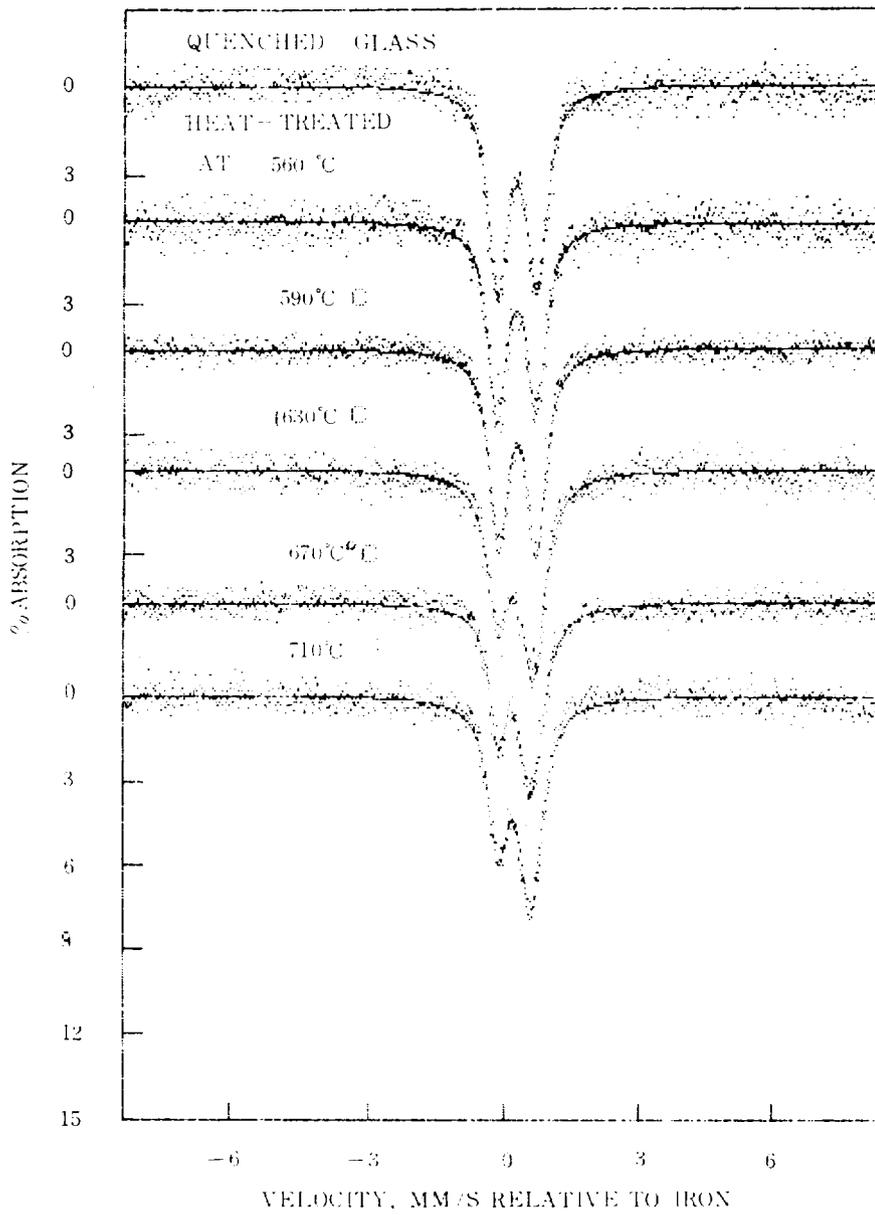


Fig. 6. Mössbauer spectra at room temperature of the heat-treated glasses.

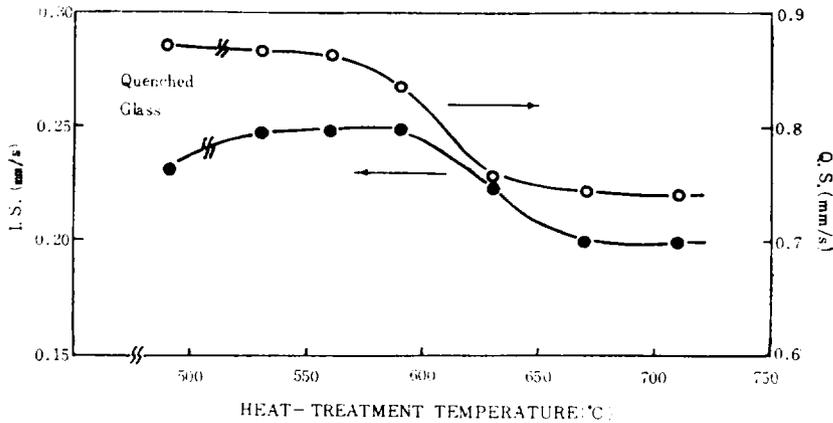


Fig. 7. Isomer shift (●) and quadrupole splitting (○) values of the heat-treated glasses.

anisotropic 한 구조를 갖기 때문이다.¹⁴⁾ 유리의 열처리온도에 따른 isomer shift 와 quadrupole splitting 값의 변화는 Fig. 7에 보인 바와 같다. 여기서 유리의 열처리온도가 590°C~670°C 인 영역에서 isomer shift 와 quadrupole splitting 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 isomer shift 의 경우 열처리에 의해 유리내부에 결정체가 형성되어 Fe³⁺-O²⁻ bond 의 결합거리가 짧아짐으로써 O²⁻ 의 2p 궤도의 전자가 Fe³⁺이온의 4s² 궤도로 옮겨감에 따른 |Ψ₀(0)|²의 증가에 의해 감소되는 것으로 설명할 수 있으며¹⁵⁾, quadrupole splitting 값은 Fe³⁺ 이온이 site 의 distortion 이 주원인이므로 유리내부에 결정체가 형성됨에 따라 이 distortion 이 완화되는 것으로 볼 수 있다. 특히 isomer shift 값이 0.25~0.20mm/sec 의 값들을 갖는 점으로 보아 열처리한 유리내의 Fe³⁺ 이온은 열처리온도에 관계없이 주로 octahedral site 에 위치하고 있음을 알 수 있다.¹⁶⁾ 또한 유리의 열처리온도에 따른 isomer shift 와 quadrupole splitting 값의 변화형태가 서로 비슷하며, 590°C~670°C 의 열처리온도에서만 감소하는 점으로 보아, 이것은 유리의 전이온도나 결정화온도에서의 유리의 구조적 변화와 관계가 있을 것이다.¹⁷⁾

IV. 결 론

10%MnO₂, 10%Fe₂O₃, 30%Na₂O, 50%SiO₂의 조성비를 갖는 급냉시킨 유리에 대한 Mössbauer parameter의 온도의존성과 열처리한 유리의 Mössbauer spectrum으로부터 다음과 같은 결과를 알았다.

1. 저온으로 갈수록 공명흡수 면적, center shift 및 quadrupole splitting 값이 증가하였다.
2. center shift와 kinetic 온도를 이용하여 결정한 급냉시킨 유리의 Debye 온도와 Einstein 온도는 각각 572K와 442K이었다.
3. 열처리한 유리내부의 Fe³⁺ 이온을 열처리온도에 관계없이 주로 octahedral site에 위치하는 것을 알 수 있다.
4. 열처리온도에 따른 isomer shift와 quadrupole splitting 값의 변화는 590°C~670°C의 온도영역에서 감소하였다.

參考文獻

- 1) R.R. Bukrey et al., J. Appl. Phys., 40, 4289(1969).
- 2) Y. Syono, A. Ito and O. Horie, J. Phys. Soc. Jpn., 46, 793(1979).
- 3) R.R. Bukrey et al., Phys. Rev., B9, 1052(1974).
- 4) T. Komatsu, N. Soga, J. Appl. Phys., 51, 5926(1980).
- 5) T. Nishida et al., J. Non-Crystalline Solids, 43, 221(1981).
- 6) R.R. Shaw, J.H. Heasley, J. Am. Ceram. Soc., 50, 297(1967).
- 7) D.W. Collins, L.N. Mulay, J. Am. Ceram. Soc., 53, 74(1970).
- 8) G.M. Bancroft, *Mössbauer Spectroscopy*, p.14(John Wiley and Sons, N.Y., 1973).
- 9) R.M. Mazo, J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 28, 4(1958).
- 10) K.L. Collins, J.G. Cosgrove, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 507(1976).
- 11) L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, p.78(Plenum Press, N.Y., 1971).
- 12) R.V. Pound, G.A. Rebka, Jr., Phys. Rev. Lett., 4, 6(1960).
- 13) R.L. Collins, J.G. Cosgrove, *Proceedings of The Nassau Mössbauer Conference* (Nassau Community College Press, 1977).
- 14) V.I. Goldanskii, E.F. Makarov and V.V. Khrapov, Soviet. Phys. JETP, 17, 508(1963).
- 15) E. Simanek, Z. Stroubek, Phys. Rev., 163, 275(1967).
- 16) C.R. Kurkjian, E.A. Sigety, Phys. Chem. Glasses, 9, 73(1968).
- 17) T. Komatsu, N. Soga, J. Appl. Phys. 51, 601(1980).

Summary

A Study for Fe^{3+} Ion in 10MnO_2 - $10\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $30\text{Na}_2\text{O}$ - 50SiO_2 Glass by Mossbauer Spectroscopy

Chi-Yhou Hong
Kwan-Ho Park
Seung-Do Baek
Sung-Rak Hong

We have studied the Mössbauer parameters for Fe^{3+} ion in the quenched glass and heat treated glasses. The Mössbauer spectra of the quenched glass were investigated at various temperatures from 60K to 300K. Using the center shift and kinetic temperature, the Debye and Einstein temperatures were calculated.

The quenched glass was heat-treated at various temperatures from 530°C to 710°C for five hours. Both the isomer shift and quadrupole splitting parameters decreased near 590°C . And regardless of heat treatment, the Fe^{3+} ion was predominantly octahedrally coordinated.