

Mössbauer 분광학을 이용한 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 Atomic migration 연구

이승화 · 홍성렬

충북대학교 자연과학대학 물리학과, 청주 360-763

박승일 · 김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

(1995년 1월 16일 받음, 1995년 2월 17일 최종수정본 받음)

준강자성 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 결정학적 및 자기적 성질을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 결정구조는 입방 스피넬 구조를 갖으며, 격자상수 $a_0 = 8.346 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 임을 알았다. Mössbauer spectrum 은 13 K 부터 780 K 영역까지 취하였다. 상온에서 이성질체이동 결과 사면체(A), 팔면체(B)자리 모두 철 이온의 전하상태가 +3가 임을 알았다. 결정내의 Debye 온도가 A자리는 $441 \pm 5 \text{ K}$ 이며 B자리는 $321 \pm 5 \text{ K}$ 로 결정하였다. 또한 Fe^{3+} 이온이 A자리에서 B자리로의 원자이동은 500 K 근처에서 시작되었으며, 온도 증가에 따라 급격히 증가하여 700 K에서 Fe 이온의 이동률은 51 %이었다.

I. 서 론

스피넬 ferrite의 화학식은 AB_2X_4 의 형태를 가진다. 여기서 A는 +2가의 금속이온, B는 +3가의 금속이온, X는 -2가의 음이온이다. +2가 금속 이온이 사면체 자리(A자리)만 차지하고 Fe^{+3} 이 팔면체 자리(B자리)에만 있는 경우가 normal 스피넬이며, A, B 자리에 Fe^{+3} 가 동일하게 채워지고 +2가의 금속이온이 B자리만을 차지하는 경우를 inverse 스피넬이라고 한다. 스피넬 ferrite중 $NiFe_2O_4$ 와 $CoFe_2O_4$ 에 대한 연구는 다년간 상당한 수준까지 진행되었다. $NiFe_2O_4$ [1, 2]는 완전한 inverse 스피넬 구조로 알려져 있으며, Mössbauer 실험 결과 A, B 자리의 면적비가 1.02 ± 0.06 으로 원자배열의 온도의존성이 거의 나타나지 않음이 발표되었다. 한편 격자상수값은 $a_0 = 8.319 \text{ \AA}$ 이며 자성은 준강자성을 나타내고 있고 Curie온도는 $T_c = 862 \text{ K}$ 로 발표되었다[3].

$CoFe_2O_4$ [4, 5, 6]의 경우 Fe^{+3} 이 A, B 자리에 같은 수가 존재하지 않는 부분적인 inverse 스피넬 구조로 발표되었다. Co 이온의 이동 정도는 시료의 열처리 방식에 따라 현저하게 다른 결과가 나타남이 보고되었으며, 이러한 양이온 분포는 자기적 성질 변화에 영향을 미치게 되어 포화자화값의 경우 $3.0 \mu_B$ 에서 $3.7 \mu_B$ 까지 보고되었으며 격자상수값 a_0 도 8.330 \AA 에서 8.395 \AA 까지 보고되었다.

본 연구의 목적은 열적으로 불완전한 $CoFe_2O_4$ 와 열적으로 안정된 $NiFe_2O_4$ 를 1 : 1의 혼성결정 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

O_4 를 서냉의 열처리로 제조하여 그 결정구조와 A, B 자리의 양이온 분포 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법과 X선 회절법으로 조사하고자 하는 것이다.

II. 실험 사항

$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 시료제조는 산화물의 고온 합성법[7]을 사용하였다. 우선 순도가 각각 99.995 %, 99.999 %, 99.999 %인 Fe_2O_3 , NiO 및 CoO 분말을 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 습기를 제거한 후 적정당량비로 혼합한 후 $6,000 \text{ Kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 알약 모양으로 만들어 석영 앰플내의 진공중에서 봉입하였다. 진공 봉입한 시료는 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8시간, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 가열하고 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 올려 24시간 가열한 후 $-10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ 로 서냉하여 실온까지 식혀 1차 시료를 제조하였다. 1차와 같은 시료는 균질성에 문제가 있을 수 있으므로 마노에서 곱게갈고 알약모양으로 만든 다음 위와 같은 열처리를 반복하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuK_α 선을 사용하는 SCINTAG 회사 X-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer분광기로 취하였으며 γ 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 10mCi의 ^{57}Co 단일선을 사용하였다[8]. 시료의 양은 40 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005 인치 직경 1 인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용

하였고 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지 하도록 하였다. 저온은 도측정은 온도조절기(LakeShore사 DRC-91C형)를 이용하여 ± 0.05 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온실험을 위해 고온 dewar(Austin Science Associate사 VF-1000) furnace를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 ± 0.1 K 온도 오차 내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 10^{-6} torr 이상을 유지하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 실내온도에서 취한 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 X선 회절도를 나타낸다.

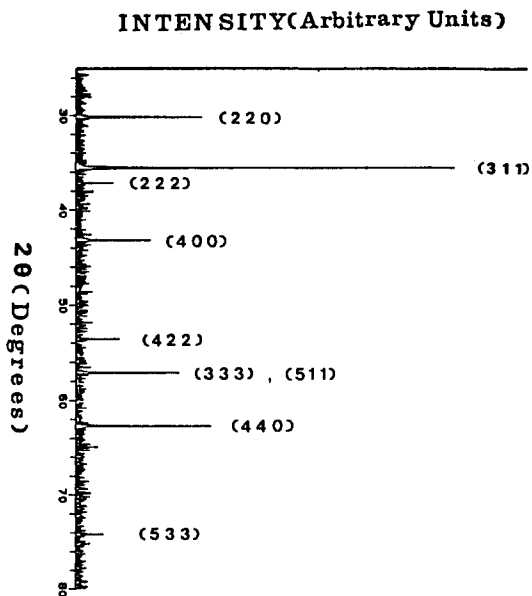


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ at room temperature.

이 X선 회절도를 자세히 분석해 본 결과 결정구조는 입방 스핀넬 구조를 갖고 있음을 알았으며, 각 회절선으로부터 얻은 결정상수 $a_0(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수에 대하여 그럴 때 나타나는 직선의 절편값인 즉 Nelson-Riley 함수값이 0이되는 a_0 값을 computer에 의해 최소자승법으로 맞추어 격자상수 $a_0 = 8.346 \pm 0.005$ Å을 얻었다[9]. 이 값은 Uen[3] 등이 보고한 $NiFe_2O_4$ 의 격자상수 $a_0 = 8.319 \pm 0.005$ Å보다 큰 값이다. 그 이유는 B자리의 Ni^{2+} 이온이 Co^{2+} 이온으로 치환됨으로 Ni^{2+} 이

온반경 0.74 Å이 Co^{2+} 이온반경 0.78 Å보다 작기 때문으로 설명할 수 있겠다.

$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 Mössbauer 스펙트럼은 13 K로부터 780 K까지 여러 온도에서 취하였으며 그중 대표적인 것들이 Fig. 2, 3에서 보여주고 있다.

여기서 Mössbauer 스펙트럼은 두 set의 6선 pattern으로 이루어져 있는데, 초미세 자기장이 큰 것을 B-부스펙트럼, 작은 것을 A-부스펙트럼으로 결정하였다[1, 10]. 이와 같이 두 set의 초미세 스펙트럼이 나타나는 것은 입방정형 스핀넬 구조 속에서 B자리와 A자리가 존재하기 때문이며, 각 자리에 존재하는 Fe이온에 의한 두 쌍의 초미세 자기장 분열에 의한 공명흡수선이 중첩된 것으로 확인된다. 이러한 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여

$$y = \left[\frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + (\Gamma_i / 2)^2} \right] \quad (1)$$

Lorentzian 선형을 사용하였고, 최소자승법을 이용하여 computer로 각 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 V_i , Γ_i , A_i 는 i 번째 공명흡수선의 속도, 선폭 및 면적이 되고

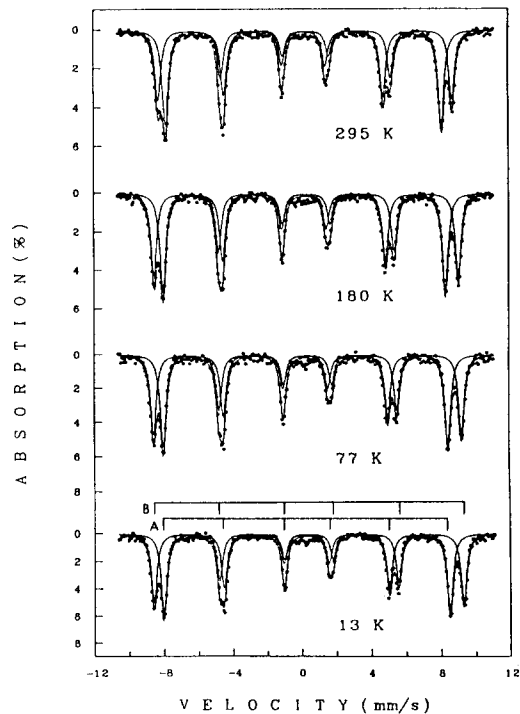


Fig. 2. Mössbauer spectra of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ at low temperature.

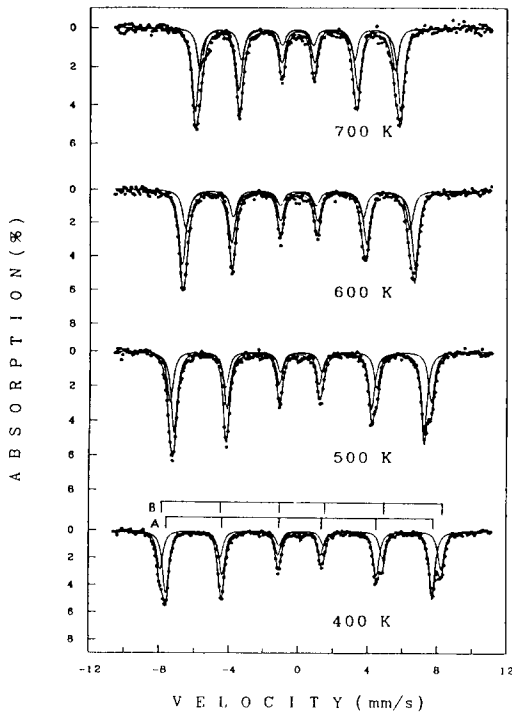


Fig. 3. Mössbauer spectra of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ at high temperature.

N 은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이와 같은 분석 결과 얻은 공명흡수선의 위치 V_i 로부터 초미세 자기장, 전기사중극자 이동치 및 이성질체 이동을 계산하였다. 이들의 결과를 Table I에 보여 주고 있다.

Table I. Magnetic hyperfine field H_{hf} , quadrupole shift ΔE_Q , and isomer shift δ at various temperature T for $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$. δ is relative to the iron metal.

$T(K)$	$H_{hf}(kOe)$		$\Delta E_Q(mm/s)$		$\delta(mm/s)$	
	B	A	B	A	B	A
13	555	513	-0.01	0.00	0.36	0.24
77	554	512	-0.01	0.00	0.36	0.24
130	552	511	-0.01	0.00	0.34	0.22
180	547	508	-0.01	0.00	0.32	0.20
230	541	504	-0.01	0.00	0.29	0.18
295	529	496	-0.01	0.00	0.25	0.14
400	502	476	-0.02	0.00	0.19	0.08
500	478	448	-0.01	0.00	0.11	0.02
	(± 1)	(± 1)	(± 0.01)	(± 0.01)	(± 0.01)	(± 0.01)

$Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 의 실내 온도에서 이성질체 이동치는 금속철에 대한 상대값으로 $\delta(A) = 0.14$ mm/s, $\delta(B) = 0.25$ mm/s로 이 값은 A, B 자리 모두 Fe^{3+} 에 해당된다. Fe^{3+} 이온상태는 Table I에서처럼 13 K에서 초미세 자기장이 $H_{hf}(A) = 513$ kOe, $H_{hf}(B) = 555$ kOe으로 저온에서 500 kOe 이상은 전형적인 Fe^{3+} 이온 값을 갖음과 잘 일치하고 있다. 이성질체 이동값의 A자리값이 B자리보다 0.11 mm/s 작은 것은 A자리의 $FeA^{3+}-O^{2-}$ 결합이 B자리의 $FeB^{3+}-O^{2-}$ 결합보다 Fe 이온들이 더 강한 공유결합에 참여함으로 설명할 수 있겠다. Table I에서 A-부스펙트럼과 B-부스펙트럼의 전기사중극자 이동값 ΔE_Q 를 비교해 보면 A-부스펙트럼의 값이 B-부스펙트럼의 값보다 훨씬 작음을 알 수 있다. 이 현상은 A자리의 국부적 대칭성은 입방정계의 T_d 에 가까운 반면, B자리의 국부적 대칭성은 삼방정계의 D_{3d} 에 가까기 때문으로 설명할 수 있겠다.

Fig. 4은 $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ 내 A, B 자리의 초미세 자기장값의 온도에 따른 변화값을 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라서 초미세자기장이 감소하며, 온도에 관계없이 B자리의 초미세자기장이 A자리의 초미세자기장보다 큰 것을 알 수 있다.

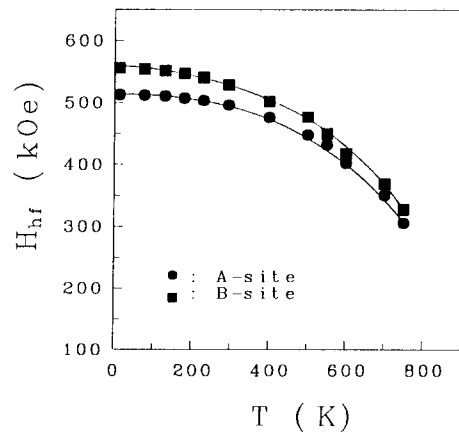


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic hyperfine fields H_{hf} for $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

Fig. 5은 A, B 자리의 공명흡수면적의 비가 온도에 따라서 변하는 모양을 나타내는데 특기할 점은 면적비가 저온에서는 온도상승과 더불어 증가하다가 고온에서는 감소한다는 것이다.

이에 대한 적절한 설명은 원자의 이동에서 찾아 볼 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 Ni^{+2} 이온은 팔면체 자리, 즉

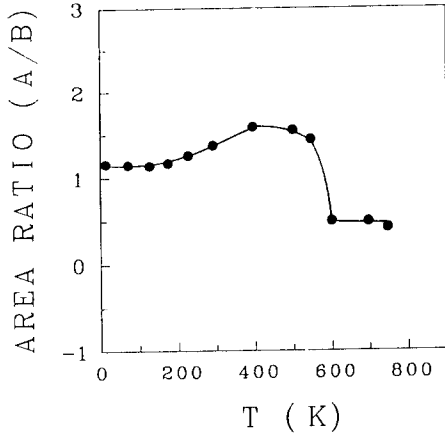
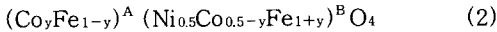


Fig. 5. Temperature dependence of the area ratio of A to B sites for Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄.

B자리를 강하게 선호하기 때문에 Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄의 원자배치를 다음과 같이 가정할 수 있을 것이다.



여기서는 B 자리에 있던 Co 이온 중 y개가 A자리로 이동하고 A자리에 있던 Fe 이온 중 y개가 B자리로 옮겨왔다고 보았다. 이렇게 가정하면 A, B 자리의 면적비는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(1-y)f_A}{(1+y)f_B} \quad (3)$$

여기서 f_A 와 f_B 는 A자리 및 B자리에 있는 Fe 이온의 되튐없는 확률 (recoil-free fraction)을 각각 나타낸다.

그런데 Debye 모형에 의하면 되튐없는 확률의 자연 대수 $\ln f$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln f = \frac{-3E_R}{2k_B\theta} \left(1 + \frac{4T^2}{\theta^2} \int_0^{\theta/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right) \quad (4)$$

여기서 E_R 은 14.4 keV에 대한 ⁵⁷Fe의 되튐에너지이고 θ 는 Debye 온도이며, k_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 온도 T에서 Mössbauer 스펙트럼의 전체 공명흡수면적 F는 f와 비례하므로 $\ln f = \ln F + \text{const}$ 의 형태로 쓸 수 있다. 각 온도에서 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적을 대입하고 적절한 상수를 더하여 최소 자승법

으로 fitting 하면 Debye 온도 θ 를 구할 수 있다. 그러므로 측정된 스펙트럼의 각 자리별 공명 흡수면적의 $\ln F$ 와 온도 제곱 T^2 과의 함수 관계를 Fig. 6에 나타냈으며, 이로부터 얻은 A, B 자리의 Debye 온도 θ_A, θ_B 를 Table II에 나타내었다.

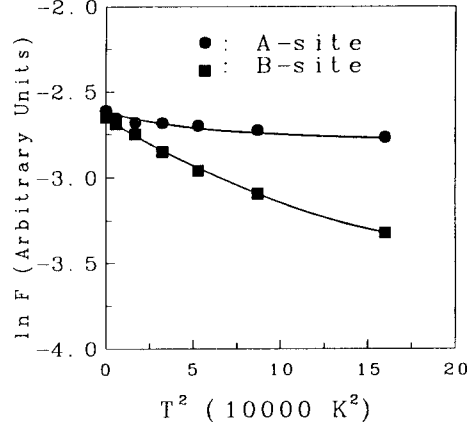


Fig. 6. Natural logarithm of the absorption area, F vs T^2 for the A and B subspectra of Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄.

Table II에서 볼 수 있는 것처럼 Debye 온도는 Co 이온이 첨가됨에 따라 A자리는 증가하고 B자리는 감소하는 특징이 나타났다. 이는 원자의 질량 m , 원자간 거리를 R_0 라고 할 때 고체의 녹는 온도 T_s 는 $m \cdot \theta^2 \cdot R_0^2$ 에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 굳기를 나타낸다고 할 수 있다. 따라서 Co가 첨가됨에 따라 A자리의 원자간 결합력이 강해지고 B자리의 결합력은 약해짐을 알 수 있다.

Table II. Debye temperatures of Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄.

$\theta(K) \setminus x$	0.0[11]	0.5	1.0[12]
θ_A	378	441	735
θ_B	357	321	248
	(±5)	(±5)	(±5)

또한 θ_B 는 θ_A 에 비하여 상당히 작기 때문에 (4)식에 의하여 f_B 는 f_A 보다 온도증가에 대하여 급속히 감소할 것이며, f_A/f_B 는 온도증가와 더불어 증가할 것이다. 이와 같은 현상은 Fig. 5에서 저온에서의 면적비의 증가로 나타났다.

그러나 고온에서의 면적비의 감소현상은 (3)식에 의하여 y값의 증가 즉 Fe 원자의 A자리로부터 B자리로의 이동에 의하여 설명할 수 있다. Fig. 5의 면적비의 실험치와 (4)식의 f 값을 (3)식에 대입하면 y 값을 계산할 수

있으며 그 계산치를 온도의 함수로 그린 것이 Fig. 7이다.

참고 문헌

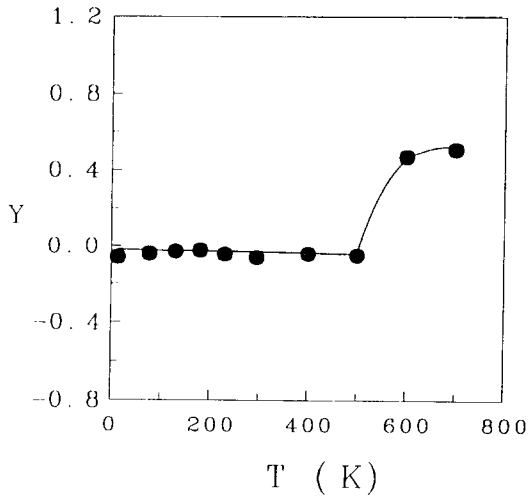


Fig. 7. Temperature dependence of the fraction y of the tetrahedral-site Fe^{3+} ions that migrate to B sites.

이 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 원자의 이동은 500 K 부근에서 시작하여 온도 증가와 더불어 증가하게 되며 700 K에서는 51 %가 이동하게 됨을 알 수 있다. $CoFe_2O_4$ 인 경우[12] 원자가 이동하는 온도가 400 K 근처에서 시작됨을 발표함바 있으며, 이는 Ni이 첨가됨에 따라 열적으로 더 안정된다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 기초과학육성연구비(과제 번호:BSRI-95-2424)의 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

[1] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **39**, 1204 (1968) ; *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).

[2] D. Kedem and T. Rothem, *Phys. Rev. Lett.* **18** (5), 165 (1967).

[3] T. M. Uen and F. H. Yang, *Japn. J. Appl. Phys.* **27**(6), 955 (1988).

[4] K. Haneda and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **63**(8), 4258 (1988).

[5] M. R. De Gurie, R. C. O'Handley, and G. Kalonji, *J. Appl. Phys.* **65**, 3167 (1989).

[6] N. S. Satya Murthy et al. ; Ferrites, *Proc. Int. Conf.* **60** (1971).

[7] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee, and C. S. Lee, *J. Appl. Phys.* **73**, 6298 (1993).

[8] H. N. Ok, K. S. Baek, H. S. Lee, and C. S. Kim, *Phys. Rev.* **B41**, 62(1990).

[9] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160 (1945).

[10] H. N. Ok and Y. K. Kim, *Phys. Rev.* **B36**, 5120 (1987).

[11] N. A. Eissa and A. A. Bahgat, *Phys. Status Solidi (a)* **21**, 317 (1974).

[12] C. S. Kim, S. I. Park, Y. J. Lee, S. W. Lee, S. R. Hong, *J. Korean Phys. Soc.* **27**(3), 323 (1994).

Study of Atomic Migration in $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Using the Mössbauer Spectroscopy

Seung Wha Lee and Sung Real Hong

Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 360-763

Seung Iel Park and Chul Sung Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702

(Received 16 January 1995, in final form 17 February 1995)

The crystallographic and magnetic properties of the ferrimagnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ have been studied by X-ray and Mössbauer measurements. The Crystal structure is found to be spinel structure with the lattice constant $a_0 = 8.346 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Mössbauer spectra of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ have been taken at various temperatures ranging from 13 to 780 K. The isomer shifts indicate that the valence states of the Fe ions for tetrahedral(A) and octahedral(B) sites have ferric character. Debye temperatures for the A and B sites are found to be $441 \pm 5 \text{ K}$ and $321 \pm 5 \text{ K}$, respectively. Atomic migration from the A to the B sites starts near 500 K and increases rapidly with increasing temperature to such a degree that 51 % of the ferric ions at the A sites have moved over to the B sites by 700 K.