

# $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 의 Mössbauer Spectrum 연구

이철세  
배재대학교 물리학과

## A Study on Mössbauer Spectrum of the $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$

Chul-Sei Lee  
*Dept of Physics, Pai Chai University*

In this study, the Mössbauer effect of the  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$  was investigated in the temperature range of 77K-1000K. The spectra were composed of two component, one is sextet and the other doublet, at low temperature. From the temperature dependence of Mössbauer spectrum, it is appeared that the magnetic properties of  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$  varies from ferrimagnetism to paramagnetism as the increasing temperature. And the magnetic relaxation patterns of the  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$  were shown superparamagnetic effect.

본 연구에서는 온도 77K로부터 1,000K 사이에서의  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 의 Mössbauer 효과가 다루어졌다. Mössbauer spectra는 저온에서 준강자성에 의한 6선과 상자성에 의한 2중선으로 중첩되어 나타났다. 온도에 따른 효과는  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 의 자기적 성질이 온도상승에 따라서 ferrimagnetism으로부터 paramagnetism으로 변화되는 것으로 밝혀졌다. 그리고 자기완화 현상은 초상자성 효과에 의한 것으로 나타났다.

**Keyword:**  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ , Mössbauer, Spectrum, Magnetism, Relaxation.

### I. 서론

spinel ferrite는 cubic구조를 이루는 연자성 재료로서 단위포에는 8개의 ferrite분자가 존재하고 각 분자는 7개의 이온으로 구성되어 tetrahedral site(A site)와 octahedral site(B site)가 공존한다.<sup>1)</sup> 또한 화학식은  $MN_2O_4$  이며, 여기서 M은 2가의 금속양이온으로서 Ni, Co, Mn, Cu, Mg, Fe, Zn, Cd등이고 N은 3가의 금속 양이온으로서 Fe, Al, Ga등이다. 특히 2가의 금속이온이나 3가의 금속이온이 두가지 이상 혼합된 경우를 혼합형 ferrite라 하며, 혼합비에

따라 구조와 자기적 성질이 민감하게 변하는 현상을 나타낸다.<sup>2,4)</sup>

일반적으로 spinel 구조의 혼합형 ferrite는 주로 2가 금속이온들을 조성비에 따라 혼합시킨 시료가 주된 연구대상이 되고있는 반면, 3가 금속이온의 혼합에 따른 특성연구로서는 ferrite의 Fe이온을 Al과 Ga와 같은 비자성 이온으로의 대체 효과가 많이 수행되어 왔다. 특히  $NiAl_xFe_{2-x}O_4$ 에 관한 Mössbauer Spectrum 연구는 Kulshreshtha<sup>7)</sup>나 Bara<sup>8)</sup> 등과 같은 사람들에게 의해 수행되어 자기적 성질이 조사된바 있다. 그러나 아직까지도 Al이나 Fe이온의 ferrite

내의 site분포나 두 이온에 의한 자기적 성질의 변화등이 완전히 규명되어 있지 못한 실정이다.

본 논문에서는 이미 발표한 바 있는<sup>9)</sup> NiAl<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>계 열 중 한 개인 NiAl<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>의 Mössbauer Spectrum을 액체질소 온도인 77K로부터 1,000K까지 측정하여 나타나는 spectrum의 변화와 자기전이 현상, 그리고 이들로부터 계산된 이성질체 이동치 (I.S.)와 사중극자 분열치 (Q.S.) 및 내부자기장의 온도의 존재를 조사하고자 하였다.

## II. 이론

원자핵은 주위의 전기장 및 자기장과 상호작용하며, 상호작용 Hamiltonian은

$$H = H(e_0) + H(m_1) + H(e_2) + \dots \quad (1)$$

로 표현한다. 여기서 H(e<sub>0</sub>)는 핵과 핵주위의 전자와의 정전기 상호작용으로서 핵에너지 준위의 축퇴에는 변화를 주지않고 크기에만 영향을 끼친다. 또한 H(e<sub>2</sub>)는 원자핵과 전기사중극자의 상호작용으로서 핵에너지 준위를 부준위로 분열시키며, H(m<sub>1</sub>)은 핵의 쌍극자 모멘트와 핵주위의 자기장의 상호작용으로서 H(e<sub>2</sub>)와 마찬가지로 핵주위를 분열시킨다.<sup>10)</sup>

### 1. 정전기 상호작용 (이성질체 이동)

반경 R인 원자핵은 핵주위의 s전자들과 정전기적으로 상호작용하여 δE의 에너지변화가 발생하며, 이때 δE는

$$\delta E = \int \rho(V_f - V_p) 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

이며, 여기서 potential은

$$\begin{aligned} V_p(r) &= Ze/r, \quad 0 \leq r \leq \infty \\ V_f(r) &= (Ze/R) [3/2 - r^2/2R^2] \text{ for } r \leq R \\ V_f(r) &= Ze/r \text{ for } r > R \text{ 이고,} \end{aligned}$$

$\rho = -e |\psi(0)|^2$  으로 핵의 s전자 전하밀도이다. 따라서  $\delta E = (2\pi/5)Ze^2 |\psi(0)|^2$  으로 표현할 수 있다. 일반적으로 핵반경은 핵의 상태에 따라 다르고 이에 따라 δE값이 다를 것이며, 여기상태

와 기저상태의 에너지 천이에 따른 에너지 변화치는

$$\begin{aligned} \Delta E &= (\delta E)_{ex} - (\delta E)_{gd} \\ &= (2\pi/5)Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \end{aligned} \quad (3)$$

이고, 여기서 R<sub>ex</sub>와 R<sub>gd</sub>는 각각 여기상태와 기저상태에서의 핵 반경이다. Fig.1은 이에 따른 핵 에너지준위와 Mössbauer 공명흡수선을 나타낸 것으로서 흡수체와 γ선원 사이의 ΔE의 차는

$$\begin{aligned} I.S. &= \Delta E_A - \Delta E_S \\ &= (2\pi/5)Ze^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \\ &\quad [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2] \end{aligned} \quad (4)$$

이며, 이것을 이성질체 이동치 (isomer shift: I.S.)라 한다.

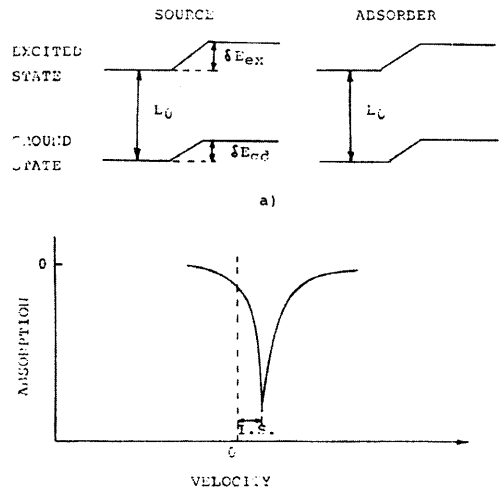


Fig. 1. The nuclear energy levels and Mössbauer spectrum by the electric monopole interaction.

### 2. 전기사중극자 상호작용 (사중극자분열)

핵의 전기사중극자모멘트와 전기장기울기 (E. F. G.) 사이의 상호작용은

$$H(e_2) = eQV_{zz}/4I(2I-1) [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 - I_-^2)] \quad (5)$$

로 표현되며, 여기서 I는 핵의 스핀양자수, I<sub>+</sub>와 I<sub>-</sub>는 shift연산자, Q는 사중극자모멘트, V<sub>zz</sub>는

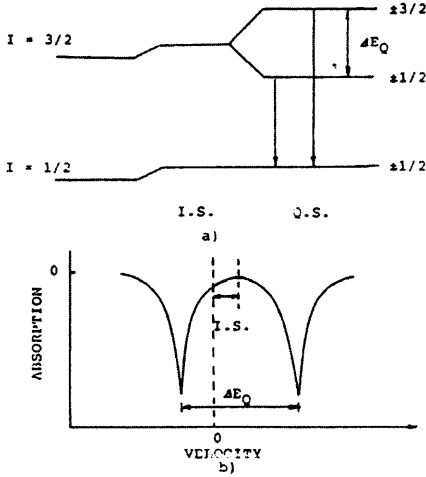


Fig. 2. The nuclear energy levels and Mössbauer spectrum by the quadrupole interaction.

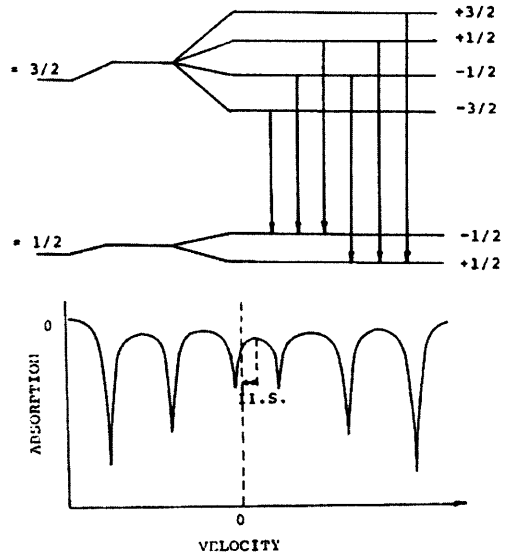


Fig. 3. The nuclear energy levels and Mössbauer spectrum by the magnetic interaction.

EFG의 z축 성분  $\eta$ 는 비대칭계수이다. 또한 고유치는

$$E_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1) [3m_I^2 - I(I+1)] (1+\eta^2/3)^{1/2} \quad (6)$$

이고, 여기서  $m_I$ 는 자기양자수이다. Fe<sup>57</sup>의 경우 기저상태 ( $I=1/2$ )는 Q값이 0이므로 분열이 일어나지 않으며, 여기상태 ( $I=3/2$ )의 경우에는  $+3/2, +1/2$ 의 두상태의 부준위로 분열되어 Fig.2와 같은 에너지 준위를 갖게된다.

여기서 각 에너지준위의 고유치는

$$E_Q(+3/2) = 3eQV_{zz}/12, \quad (I=3/2, m_I=+3/2)$$

$$E_Q(+1/2) = eQV_{zz}/12, \quad (I=3/2, m_I=+1/2)$$

이다. 이러한 에너지 준위에서 여기상태  $+3/2$ 와  $+1/2$ 준위에서 기저상태의  $+1/2$ 준위로의 에너지 천이가 가능하며, 이에따라 그림과 같은 두개의 Mössbauer 공명흡수선이 관찰된다. 이때 두부준위의 에너지차는

$$\Delta E_Q = E_Q(+3/2) - E_Q(+1/2) = eQV_{zz}/2 \quad (7)$$

이며, 이 값을 사중극자 분열치(quadrupole splitting: Q. S.)라 부른다.

### 3. 자기쌍극자 상호작용 (자기쌍극자 분열)

스핀양자수 I가 0보다 큰 값을 갖는 핵의 자기쌍극자 상호작용의 Hamiltonian은

$$H(m_I) = -\mu H = -g\beta N m_I \cdot H \quad (8)$$

이고, 그 고유치는

$$E_m = -\mu H m_I / I = -g\beta_N H m_I \quad (9)$$

이며, 여기서  $\mu$ 는 핵의 자기쌍극자 모멘트,  $\beta_N$ 은 보어 마그네톤,  $g$ 는 핵의 g인자이다. 이에따라 핵에너지 준위는  $2I+1$ 개의 부준위로 갈라지게 된다.

Fig. 3은 Fe<sup>57</sup>의 여기상태 ( $I=3/2, g_1=-0.103$ )와 기저상태 ( $I=1/2, g_0=0.18$ )의 자기쌍극자 상호작용에 따른 분열 부준위를 나타내며, 에너지의 천이에 따른 Mössbauer 공명흡수선은 6개의 흡수점을 나타낸다. 또한 핵의 에너지준위가 자기쌍극자 상호작용과 전기사중극자 상호작용에 의해 동시에 갈라지면  $I=3/2$ 의 부준위 사이의 간격이 일정하지 않다. 이러한 에너지준위의 천이에서 1번과 6번의 천이 에너지  $E_1$ 과  $E_6$ 는 각각

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_i - 3/2 g_i \mu H - 1/2 g_o \mu H \\
 E_6 &= E_i + 3/2 g_i \mu H + 1/2 g_o \mu H \text{이고,} \\
 \Delta E &= E_6 - E_1 = (3g_i + g_o) \mu H \quad (10)
 \end{aligned}$$

이며,  $\Delta E = E_i v/c$  에 따라  $v$ 를 측정하면

$$H = \Delta E / (3g_i + g_o) \mu \quad (11)$$

식에 의해 내부자기장 H를 계산할 수 있다.

### III. 실험

실험에서 사용한 시료는 Kishida사의 NiO, Shinyo Pure Chemical사의 FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사

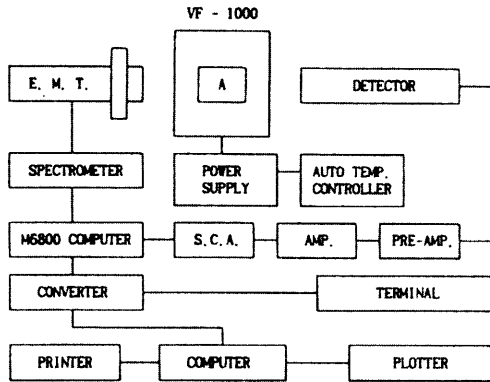


Fig. 4. The block diagram of the Mössbauer spectrometer system.

용하여 ceramic sintering법으로 만들었다. 각 시약은 NiAl<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>의 조성에 맞게 ballmill을 사용하여 고루 혼합한 후, 전기로를 사용하여 공기중에서 1100℃로 20시간동안 소결하였다. 소결이 끝난후 자연냉각 시켰으며, 소결상태는 X-ray 회절선을 측정하여 확인 하였다. 이때 X-ray 회절선이 단일상을 보이지 않을때는 반복 소결하여 시료를 만들었다.

실험에 사용한 X-ray회절기는 Philips사의 PW-1729형으로서 Cu-K $\alpha$ 선 이었다. 또한 Mössbauer spectrometer는 Austin사의 등가 속도형으로서 Motorola 6800 컴퓨터에 의해 모든 작동이 제어되며, 개략도는 Fig.4에 보인 바와 같다.  $\gamma$ 선원은 rhodium matrix를 사용한 5mCi Co<sup>57</sup>로서 14.4keV의 에너지가 이용된다.

저온 실험시에는 알루미늄으로 만든 Mössbauer spectrum 측정용 dewar와 Air products사의 온도조절기를 사용하였고, 고온실험에서는 Austin사의 Mössbauer spectrum 측정용 소형 진공로와 전원장치 및 온도조절기를 사용하였다. 실험은 액체질소온도인 77K부터 1000K까지 수행하였으며,  $\gamma$ 선에 부가되는 Doppler속도는 -12 ~ 12 (mm/sec)의 범위로 고정하였다. 이때 Doppler속도는 자연철에 대한 상대속도로서 He-Ne레이저를 사용한 속도측정장치로 정확히 측정할 수 있었다.<sup>11)</sup>

### IV. 결과 및 논의

본 실험에서 만든 시료의 X-ray회절선은 뚜렷한 spinel의 단일상만을 나타 내었으며, 이것으로부터 구한 NiAl<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>의 격자상수는 약 8.27Å으로 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 약간 작은값을 갖는다<sup>9)</sup>. 이러한 사실은 이온반경이 큰 Fe(0.67Å)이온이 이온반경이 Fe보다 작은 Al(0.61Å)으로 대치 되었다는 것을 시사한다. 또한 77K에서 측정 한 Mössbauer spectrum의 두 site간의 공명흡수면적비를 이용하여 계산한 각 금속이온의 site 분포도는 (Fe<sub>0.89</sub>Al<sub>10.11</sub>)<sup>A</sup>[NiFe<sub>0.31</sub>Al<sub>10.69</sub>]<sup>B</sup>O<sub>4</sub>이었다. 이러한 기본물성을 갖는 NiAl<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>의 Mössbauer spectrum을 측정한 결과는 Fig.5와 같다. 그림에서 보는바와 같이 77K의 공명흡수선은 1, 6번선이 뚜렷이 분리되어 있으며, 이것은 시료내의 Fe이온이 두 site에 분포되어 있기 때문이다.<sup>12)</sup> 이것으로부터 공명흡수선은 A site와 B site에 의한 두개의 흡수선이 중첩된 것으로 계산하였다. Fig.5에 따르면 온도가 높아짐에 따라 공명흡수선은 중앙으로 밀집되는 경향을 보이며, 또한 중앙에 두개의 이중선이 나타나 점차적으로 커지는 현상을 보이며, 또한 중앙에 두개의 이중선이 나타나 점차적으로 커지는 현상을 보이고 있다. 특히 800K에 도달하면 공명흡수선은 완전한 이중선으로 변한다는 사실을 알 수 있다. 이러한 실험적 사실은 NiAl<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>가 700K이하의 온도에서는 준강자성체로 존재하지만 800K이상의 온도서는 상자성체로 변한다는 것을 나타내는 것이다. 따라서 온도에 따라 변화는 자기적성질의 경계를 나타내는 자기전이 온도는 700-800K사이에 존재한다고 볼 수 있다. 그러나 정확한 자기전이 온도는 보다 자세히 조사

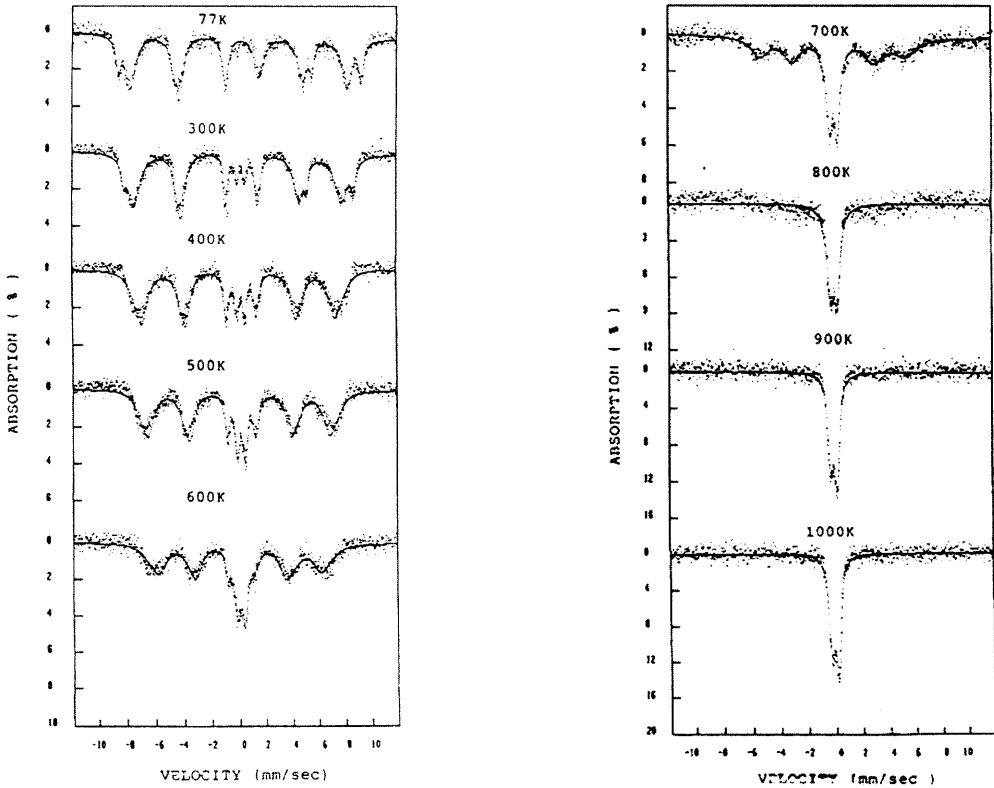


Fig. 5. The Mössbauer spectra of the  $\text{NiAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ .

Table. The Mössbauer parameters of the  $\text{NiAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ .

TEMPERATURE(K)	77	300	400	500	600	700	800	900	1000
I.S. (mm sec)									
B site	0.41	0.23	0.15	0.10	0.01	-	-	-	-
A site	0.29	0.14	0.11	0.06	0.05	-	0.11	0.06	0.03
doublet	-	0.12	0.10	0.06	0.02	-	-	-	-
Q.S. (mm sec)									
B site	-0.02	-0.05	-0.02	-0.02	-0.05	-	-	-	-
A site	-0.01	-0.07	-0.05	-0.03	0.01	-	0.51	0.48	0.47
doublet	-	0.59	0.59	0.59	0.56	-	-	-	-
Hhf (KOE)									
B site	551.4	522.5	476.0	450.0	415.7	-	-	-	-
A site	492.9	472.4	438.6	412.9	368.7	-	-	-	-
AREA (arb.)	7.10	7.27	7.13	6.28	6.66	-	3.71	4.63	4.72

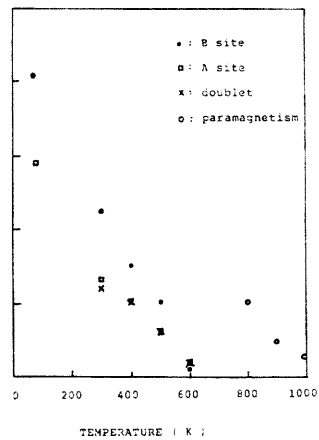


Fig. 6. The isomer shift as the temperature variation.

해야 할 문제이다. 또한 중앙의 이중선이 자기분열에 의한 6선 흡수선과 공존하여 나타나고 있는 것은 2가 금속 양이온을 혼합시킨 ferrite의 일반적인 형태와는 다소 다른것으로서, Petrera<sup>13)</sup> 등이 Mn-Zn ferrite에서 발견한 사실과 일치한다는 점을 고려하면  $\text{NiAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 의 자기전이는 초상자성 완화 현상에 의한 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 자기완화 현상의 정확한 근원은 아

직까지 밝혀지고 있지 않은 실정이며, 이를 규명하기 위해서는 초상자성 완화 현상뿐만 아니라, 전자 완화 현상 및 domain wall변이에 의한 영향등을 고려하여 해석 되어야 할 문제이다<sup>14)15)</sup>.

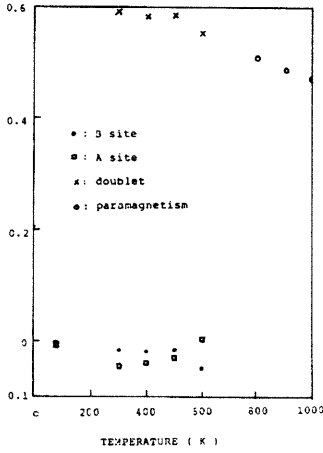


Fig. 7. The internal magnetic field as the temperature variation.

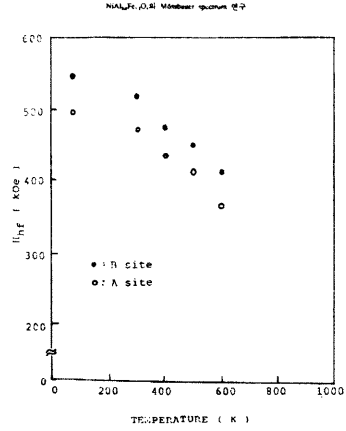


Fig. 8. The isomer shift as the temperature variation.

이러한 공명 흡수선들을 계산하여 구한  $NiAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 의 이성질체 이동치 (I.S.), 사중극자 분열치 (Q.S.), 내부자기장 ( $H_{hf}$ ) 및 공명 흡수면적을 table에 실었다. Fig.6은 온도에 따른 이성질체 이동치의 변화를 보인 것으로서, Fe 이온의 site나 시료의 자기적 성질에 관계없이 온도가 높아짐에 따라 이성질체 이동치는 감소한다는 사실을 알 수 있다. 이것은 이성질체 이동치가 온도 의존성이 없는 s전자밀도에 의한 항과 온도 의존성이 뚜렷이 존재하는 2차 도플러 이동에 의한 항으로 이루어져 있다는 점을 고려하면 쉽게 이해할 수 있다. 특히 B site의 이성질체 이동치의 범위로 미루어 시료내의 Fe이온은 모두 3가 상태로 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 온도에 따른 사중극자 분열치의 변화를 나타낸 것으로서, 6선에 한 값은 site에 관계없이 거의 일정한 값을 보이며, 이중선에 의한 값은 온도가 높아짐에 따라 다소 감소하는 경향을 보인다. 또한 자기전이 일어나 시료가 상자성체로 변한 800K이상의 온도에서도 뚜렷한 감소현상을 보인다. 이러한 사실은 준강자성체인 상태에서는 Fe와 산소의 결합이 열적인 영향을 거의 받지않는 안정된 구조를 형성하는 반면, 상자성체인 상태에서는 열적 영향을 크게 받아 결합에 왜곡을 일으키는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 8은 내부자기장의 온도에 따른 변화를 보인 것으로서 온도가 높아짐에 따라 두 site의 내부 자기장이 거의 유사한 형태로 감소하는 경향을 보인다. 이것은 A site와 B site의 자기스핀

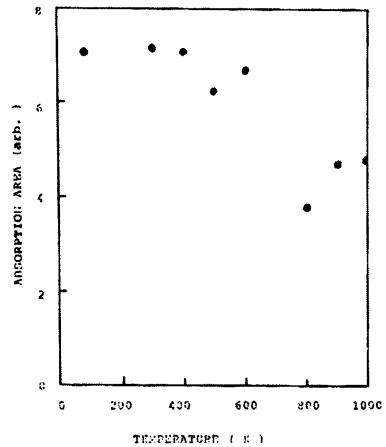


Fig. 9. The absorption area as the temperature variation.

의 배열이 열적인 영향에 의해 붕괴되어 나타나는 결과로 해석할 수 있으며, 자기전이에 따른 현상으로 볼 수 있다.<sup>16)</sup>

Fig.9는 공명흡수면적의 온도에 따른 변화를 보인 것으로서 자기전이현상이 나타나는 온도까지는 매우 완만하게 감소하지만 일단 자성체의 성질이 변화된 800K의 온도에서는 급격히 감소하고 그 이후의 온도에서는 다소 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 자성체의 자기전이과정에 따른 일반적인 Mössbauer spectrum과 일치한다는 것으로서 recoil free fraction  $f$ 값으로 설명할 수 있다. 즉 온도가 높아짐에 따라  $f$ 값이

감소하여 자기전이 현상이 일어나는 온도 부근에서 이온들의 결합상태에 큰 변화가 발생하여 f값이 급격히 감소하기 때문이다. 그러나 시료가 상자성체로 변한 800K이상의 온도에서, 온도가 높아짐에 따라 오히려 공명흡수면적이 증가하는 현상은 저온에서 나타났던 중앙의 이중선에 의한 영향으로 생각된다.

## V. 결론

ceramic sintering 법으로 만들어 조사한  $\text{NiAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 의 물리적 성질을 요약하면 다음과 같다.

1. 격자상수는 약 8.27Å이고, 금속이온들의 site분포는  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Al}_{0.11})^A[\text{NiFe}_{0.31}\text{Al}_{0.69}]^B\text{O}_4$ 이다.
2. Mössbauer spectrum은 준강자성에 의한 6선과 상자성에 의한 2중선이 중첩되어 나타난다.
3.  $\text{NiAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 의 자기완화 현상은 초상자성 효과에 의한 것으로 해석되며, 자기전이 온도는 700-800K사이에 존재한다.
4. Fe이온은 모두 3가 상태로 존재하고, 이성질체 이동치는 온도가 높아짐에 따라 감소한다.
5. 6선의 사중극자 분열치는 거의 온도의 영향을 받지 않으며, 이중선의 사중극자 분열치는 온도가 높아짐에 따라 감소한다.

## 참고문헌

1. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, van Nostrand, New York, 1990
2. T. Komatsu and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 51, 601 (1980)
3. B. Kirsch, A. Gerard and M. Wautelet, *J. Phys. C.* 7, 3633 (1974)
4. G. J. Balda and R. G. Kulkarni, *Solid State Commun.* 49, 169 (1984)
5. L. K. Leung, E. J. Evans and A. H. Morrish, *Phys. Rev. B.* 8, 29 (1985)
6. R. G. Kulkarni and H. H. Joshi, *Solid State Commun.* 53, 1005 (1985)
7. S. K. Kulshreshtha, *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 638 (1986)
8. J. J. Bara et al., *J. Phys. C.* 1, 41 (1980)
9. C. S. Lee et al., *New Physics*, 30, 739 (1990)
10. U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy* (Springer-Verlag, 1975)
11. J. G. Cosgrove and R. L. Collins, *Nucl. Instr. and Meth.* 95, 269 (1971)
12. A. Sawatzky, F. van der Woude and A. H. Moeish, *Phys. Rev.* 187, 747 (1969)
13. M. Pertera et al., *J. Mater. Sci.*, 17, 429 (1982)
14. J. K. Srivastava et al., *Phys. Lett.*, 104A, 482 (1984)
15. R. K. Puri et al., *Fourth International Conference on Ferrite*, (American Ceramic Soc., 1984)
16. R. S. Preston, S. S. Hanna and J. Heberle, *Phys. Rev.*, 128, 2207 (1961)