

Mössbauer 분광법을 이용한 $CdFe_2O_4$ 와 $CdFeAlO_4$ 의 Fe 이온에 관한 연구

백 승 도 · 고 정 대*

강남대학교 교양학부

*제주대학교 물리학과

A Study on Fe ions in the $CdFe_2O_4$ and $CdFeAlO_4$ by Mössbauer Spectroscopy

Seung Do Baek and Jeong Dae Ko*

Kangnam University, Yongin 449-702

*Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756

(1998년 12월 10일 받음, 1999년 1월 22일 최종수정본 받음)

초 록 스피넬 페라이트 $CdFe_2O_4$ 와 $CdFeAlO_4$ 의 Mössbauer 스펙트럼을 300K부터 900K까지의 온도구간에서 측정 분석하여, C.S., Q.S., 공명흡수면적등의 온도 의존성을 조사하고, 각 시료의 Fe 이온에 대한 Debye 온도와 되튐없는 확률 f , 평균자승변위 $\langle x^2 \rangle$, 평균자승속도 $\langle v^2 \rangle$ 를 계산하였다. 이때 두시료에서 나타나는 Fe 이온의 물성의 차이는 주로 $Fe^{3+} - O^{2-}$ 의 결합으로 설명할 수 있었다.

Abstract The properties of Fe ions in the $CdFe_2O_4$ and $CdFeAlO_4$ were investigated using the Mössbauer spectroscopy, in the temperature range from 300K to 900K. The calculated Debye temperature, recoil free fraction, mean square displacement and velocity are, 476.5K, 0.835, $3.39 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, and $1.11 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$ for Fe ions in the $CdFe_2O_4$, and 369.0K, 0.741, $5.65 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ and $1.33 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$ in the $CdFeAlO_4$. The difference of the properties in the two samples were explained by the variation of the $Fe^{3+} - O^{2-}$ bonding length with the substituted Al ions.

1. 서 론

Mössbauer 분광법은 Fe 이온에 관한 미시적 정보를 얻을 수 있는 대표적인 방법의 하나로서 Fe 이온을 함유하고 있는 화합물의 물성 연구에 많이 사용되고 있다.¹⁻³⁾ 특히 페라이트와 같은 자성체의 Mössbauer 스펙트럼으로부터 알 수 있는 Fe 이온에 관한 정보는 페라이트내의 금속양이온의 site 분포와 이에 따른 자기적 특성을 이해할 수 있는 자료를 제공한다.⁴⁻⁶⁾ 따라서 페라이트와 같이 Fe 이온을 주 성분으로 하는 자성체의 연구에서는 Fe 이온에 관한 물성을 밝히는 것이 매우 중요한 일이라 할 수 있다.

온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 이용한 스피넬형 페라이트의 Fe 이온에 관한 연구는 G.A. Sawatzky 등⁷⁾이 YIG (yttrium iron garnet)와 Fe_3O_4 의 octahedral site와 tetrahedral site의 Fe 이온에 대한 Debye 온도와 되튐없는 확률 (recoil free fraction)을 조사한 이후, N.A. Eissa와 A.A. Bahgat⁸⁾는 $NiFe_2O_4$ 의 각 site의 Fe에 대한 Debye 온도, 되튐 없는 확률 (recoil free fraction), 평균 진동 변위, 평균 진동 속도 등을 계산하였으며, T.Komatsu와 N. Soga⁹⁾는 유리계 내에 형성된 $NiFe_2O_4$ 의 물성을, H. Haneda 등¹⁰⁾은 $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ 의 Fe 이온에 대한 Debye 온도를 조사한 바 있다.

$CdFe_2O_4$ 는 대표적인 normal spinel형 페라이트로서 매우 낮은 Néel 온도 때문에 상온에서는 상자성을 띠는 것으로 알려져 있다. 이 시료의 금속 양이온은 site 선호도에 따

라 Cd^{2+} 는 tetrahedral site (A-site)를, Fe^{3+} 는 octahedral site (B-site)를 차지하고 Mössbauer 스펙트럼은 B-site의 Fe^{3+} 이온에 의한 doublet를 나타낸다.¹¹⁾ 또한 $CdFeAlO_4$ 는 B-site를 차지하고 있는 Fe^{3+} 이온의 절반을 Al^{3+} 이온으로 치환시킨 물질로서, 이때 치환된 Al^{3+} 이온은 비자성이온으로서 일반적으로 B-site를 선호하는 것으로 알려져 있다.

이 논문에서는 B-site가 모두 Fe 이온으로 채워진 $CdFe_2O_4$ 와 Fe와 Al 이온이 공존하는 $CdFeAlO_4$ 를 세라믹 소결법으로 합성하여, X-ray 회절선으로 구조를 확인하고, 300K부터 900K까지의 온도범위에서 100K 간격으로 Mössbauer 스펙트럼을 측정, 분석하여 center shift (C.S.), quadrupole splitting (Q.S.), 공명흡수면적의 온도 의존성을 조사하고, 이를 토대로 Fe 이온의 Debye 온도, 되튐없는 확률, 평균진동변위, 평균진동속도를 계산하여 비교하였다.

2. 실험

본 실험에서 시료를 합성하기 위해 사용한 시약은 Aldrich 사 (미국)의 Fe_2O_3 (99.0%), Junsei 사 (일본)의 Al_2O_3 (99.0%), NiO (99.0%), Yakuri 사 (일본)의 CdO (99.0%)이다. 이 시약들을 조성비에 맞게 혼합하여 먼저 600°C에서 8시간동안 1차 하소하여 분쇄한 후, 다시 1150°C에서 24시간동안 소결하였다. 소결 합성된 시료의 반응 상태는 Mössbauer 스펙트럼을 측정하여 Fe_2O_3 의 잔여상태로 확인하였으며, 다시 X-ray 회절선을 측정하여 상을 조사

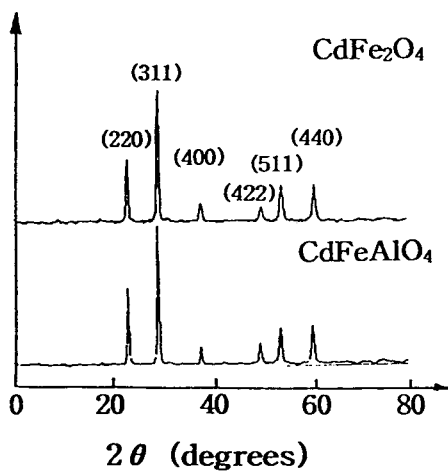


Fig. 1. XRD patterns of CdFe₂O₄ and CdFeAlO₄.

하였다. Fig. 1은 본 실험에서 합성한 CdFe₂O₄와 CdFeAlO₄의 X-ray 회절선으로서 face-centered cubic 구조의 단일상만으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있고, 격자상수는 CdFe₂O₄(8.70 Å)보다 CdFeAlO₄(8.62 Å)가 약간 작은 것으로 확인되었다. 이러한 격자상수의 차이는 Fe (0.67 Å) 대신 치환된 Al(0.57 Å)이 작기 때문이다. 합성 상태의 확인후 각각의 시료를 BN (boron nitride) 분말과 혼합하여 원판형으로 성형하여 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

본 실험에서 사용한 Mössbauer 분광장치는 등가속도형이고, 감마선원은 로듐에 확산시킨 10mCi의 Co⁵⁷이었다. Mössbauer 스펙트럼은 300K 부터 900K 의 온도 범위에서 100K 간격으로 측정하였으며, 이때 시료의 온도 변화는 Mössbauer 스펙트럼 측정용 소형 진공로를 사용하였고, 측정온도는 자동 온도 조절 장치를 사용하여 ±1K의 오차 범위에서 조절할 수 있었다. 감마선원의 도플러 속도는 가능한 공명 흡수선이 모두 나타날 수 있도록 ±10mm/sec로 하였다. 이때 도플러 속도 눈금은 순수 Fe의 공명 흡수선을 기준으로 하여 매겼다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서 보는 바와 같이 300K 부터 900K의 온도 구간에서 측정된 CdFe₂O₄와 CdFeAlO₄의 Mössbauer 스펙트럼은 모두 상자성에 의한 한쌍의 doublet으로 나타나고 있음을 확인 할 수 있다. 이때 두 공명흡수선의 강도비는 측정온도에 관계없이 거의 1에 가까운 매우 대칭적인 공명 흡수선이라는 것을 확인할 수 있다. 따라서 CdFe₂O₄가 octahedral site의 Fe³⁺ 이온에 의한 대칭적인 doublet이 나타난다는 사실을 고려하면, CdFeAlO₄의 경우도 octahedral site의 Fe³⁺ 이온에 의한 이중선임을 확인할 수 있다. 만일 CdFeAlO₄의 Fe³⁺ 이온이 tetrahedral site에도 존재한다면 이 site의 Fe³⁺ 이온에 의한 한 개의 공명흡수선이 공존하여 실제로 나타나는 이중선은 비대칭적일 것이다.¹²⁾ 따라서 두 시료에 대한 각 온도에서의 Mössbauer 스펙트럼은 octahedral site의 Fe³⁺ 이온에 의한 한쌍의 doublet

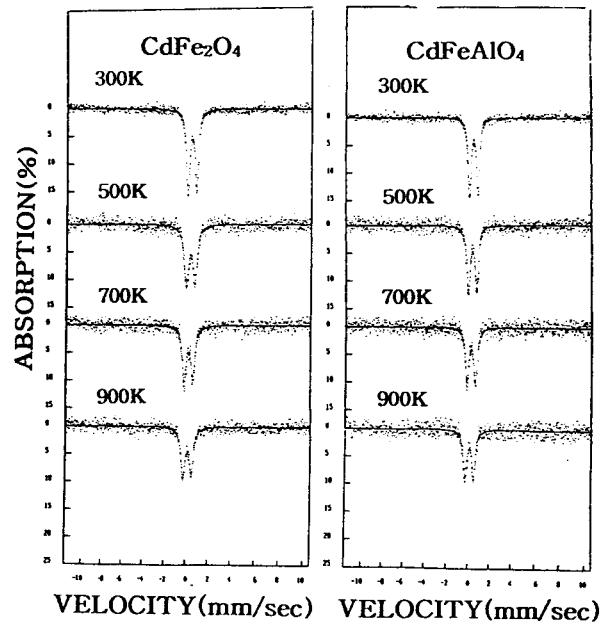


Fig. 2. Mössbauer spectra of CdFe₂O₄ and CdFeAlO₄ at various temperatures.

로 고려하여 Lorentzian선형에 따라 계산할 수 있으며, 계산 결과 center shift(C.S.), 공명흡수면적, quadrupole splitting(Q.S.)을 Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적은 되튀없는 확률(recoil free fraction) f에 비례하고 Debye 모형에 따르면 f는

$$f = \exp\left\{-6E_R/\kappa_B\Theta\left[1/4 + (T/\Theta)^2 \int_0^\Theta (x/e^{x^2}) dx\right]\right\}$$

으로서, $T > \Theta$ 인 경우

$$f \cong \exp\{-6E_R T/\kappa_B\Theta^2\} \tag{1}$$

(여기서 E_R 은 Fe⁵⁷의 되튀 에너지, κ_B 는 Boltzmann상수, Θ 는 Debye온도, T는 시료의 절대온도)

으로 표현된다.⁷⁾ 따라서 공명흡수면적의 자연대수값을 취하면 시료의 온도 T에 비례하는 특성을 나타낸다. Fig. 3은 실험에서 측정된 공명흡수면적의 자연대수값을 온도에 따라 나타낸 것으로서 300K 이상의 측정온도에서 좋은 선형성을 띠고 있음을 알 수 있다. 이때 나타나는 기울기를 이용하면 시료의 Debye 온도를 계산할 수 있으며, 계산된 Debye 온도는 CdFe₂O₄가 476.5K이고 CdFeAlO₄는 369.0K로 CdFe₂O₄가 더 높게 나타났다. 일반적으로 Debye온도는 시료를 구성하는 원소들간의 결합력에 영향을 크게 받는다는 점을 고려하면, CdFeAlO₄의 Fe³⁺-O²⁻의 결합이 CdFe₂O₄보다 약하다는 것을 알 수 있다.

시료의 Debye 온도를 알면 식(1)에 따라 f값의 정량적인 계산이 가능하며, 앞에서 계산된 각 시료의 Debye 온도를 이용하여 300K에서의 f값을 계산한 결과 CdFe₂O₄는 0.835, CdFeAlO₄는 0.741이다. Debye 모형에 따르면 f값은 온도에 따른 변화를 하게 된다. 따라서 본 실험에서 계산된

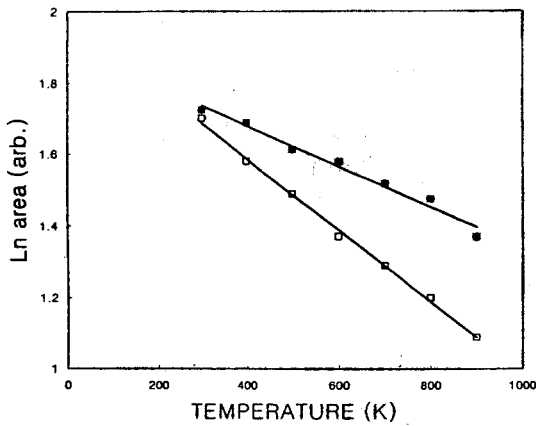


Fig. 3. Temperature dependence of ln area for CdFe₂O₄ (—■—) and CdFeAlO₄ (—□—).

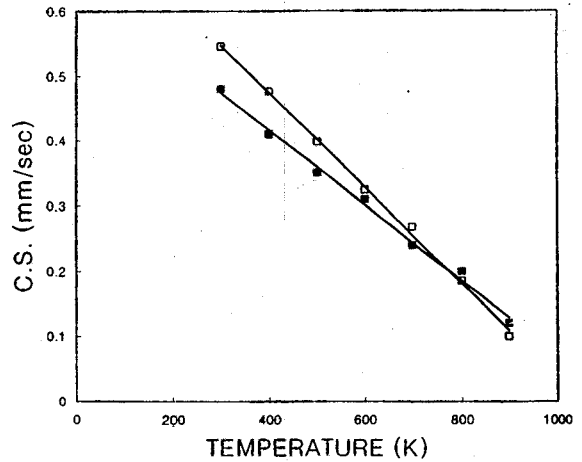


Fig. 5. Temperature dependence of the center shift for CdFe₂O₄ (—■—) and CdFeAlO₄ (—□—).

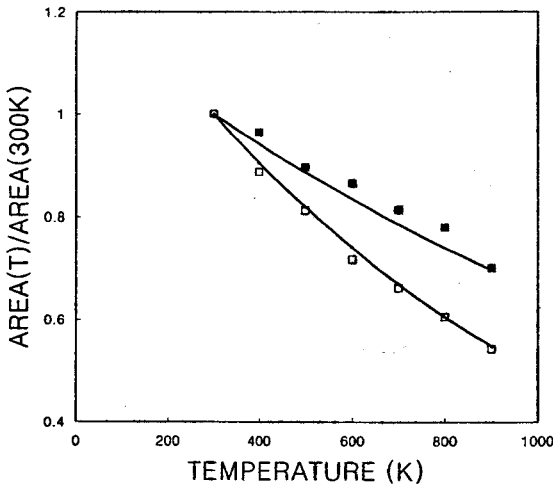


Fig. 4. Temperature dependence of the relative area A(T)/A(300K) for CdFe₂O₄ (—■—) and CdFeAlO₄ (—□—). Solid line is calculated relative recoil free fraction f(T)/f(300K) by Debye model.

공명흡수면적을 Debye모 형식과 비교하기 위하여 상온의 f 값을 기준으로 온도에 따른 상대 f값과 측정된 공명 흡수면적의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 선으로 표시한 것은 각 시료에 대한 상대 f값을 Debye 모형식에 따라 계산한 값을 나타낸 것이고, 각 점은 측정온도에 따른 공명 흡수면적을 300K에서의 공명흡수면적에 대한 상대치를 나타낸 것으로서 Debye 모형과 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

또한 recoil free fraction f에 대한 다른 표현식¹³⁾

$$f = \exp(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad (2)$$

(여기서 $\langle x^2 \rangle$ 은 Fe⁵⁷의 평균자승변위, λ 는 감마선의 파장)

에 계산된 f값을 대입하면 Fe이온의 평균자승변위 $\langle x^2 \rangle$ 을 구할 수 있다. 이식에 따라 300K에서 계산된 $\langle x^2 \rangle$ 값은 CdFe₂O₄는 $3.39 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, CdFeAlO₄는 5.65×10^{-19}

cm²로서 CdFeAlO₄가 약간 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 CdFeAlO₄의 Fe³⁺-O²⁻ 결합거리가 CdFe₂O₄보다 길다는 것을 의미하고, 상온에서 CdFeAlO₄의 C.S.가 CdFe₂O₄보다 크다는 사실로도 확인할 수 있다.

일반적으로 center shift(C.S.)는 Fe이온의 s전자밀도에 따른 isomer shift와 감마선원과 흡수체사이의 온도차에 따른 2차 Doppler shift의 합으로 이루어져 있으며, 온도에 따른 C.S.의 변화는 주로 2차 Doppler shift에 의한 것으로 해석되고 있다.

Mössbauer 공명 흡수선의 2차 Doppler shift는

$$\Delta E = -\langle v^2 \rangle E_0 / 2c^2 \quad (3)$$

(여기서 $\langle v^2 \rangle$ 은 Fe⁵⁷ 핵의 평균자승속도, E₀는 Fe핵의 전이 에너지, c는 광속도)

으로 표현되고, $\langle v^2 \rangle$ 의 온도 의존성에 따른 선형적인 온도 변화 특성을 갖게 된다.¹⁴⁾ Fig. 5는 CdFe₂O₄와 CdFeAlO₄의 center shift를 온도에 따라 나타낸 것으로서 거의 선형적인 변화를 보이고 있다. 이때 각 시료에 대한 C.S.의 온도 변화율은 CdFe₂O₄가 $-6.0 \times 10^{-4} \text{ mm/sec K}$ 이고, CdFeAlO₄는 $-7.0 \times 10^{-4} \text{ mm/sec K}$ 이며, 이것은 Fe이온의 $\langle v^2 \rangle$ 의 온도 의존성이 CdFe₂O₄에 비해 CdFeAlO₄에서 더 크다는 것을 의미한다. 여기서 $\langle v^2 \rangle$ 의 크기는 (2)식에서 표현된 f값과 2차 Doppler shift에 관한 표현식 (3)식을 결합하여 정리한

$$\ln f = 4\pi^2 S (\Delta E / E_0) \quad (4)$$

(여기서 $S = 2c^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2 \langle v^2 \rangle$)

의 식으로 구할 수 있다. Fig. 6은 이 관계식에 따라 f값을 실험에서 측정된 공명흡수면적을 사용하여 나타낸 것으로서 두 개의 시료에서 모두 좋은 선형성을 보이고 있다. 여기서 그래프의 기울기로 부터 S값을 구하여, 앞에서 계산된 두 시료에 대한 상온에서의 $\langle x^2 \rangle$ 값을 대입하면 각 시

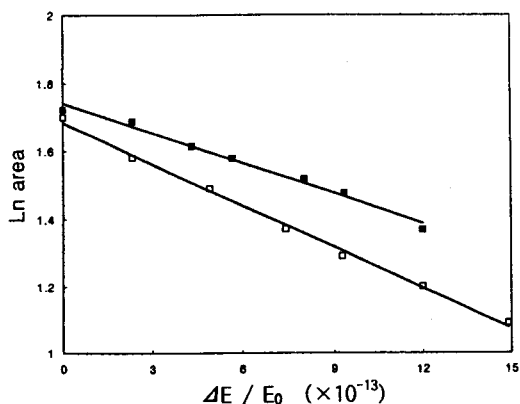


Fig. 6. Variation of ln area as the relative energy shift ($\Delta E/E_0$) for $CdFe_2O_4$ (—■—) and $CdFeAlO_4$ (—□—).

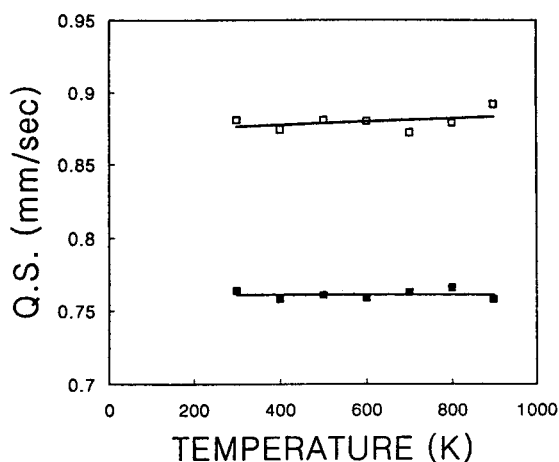


Fig. 7. Temperature dependence of the quadrupole splitting for $CdFe_2O_4$ (—■—) and $CdFeAlO_4$ (—□—).

료에 대한 Fe이온의 평균자승속도 $\langle v^2 \rangle$ 을 계산할 수 있다. 이 식에 따라 300K에서 계산된 $\langle v^2 \rangle$ 값은 $CdFe_2O_4$ 가 $1.11 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$, $CdFeAlO_4$ 는 $1.33 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$ 으로서 $CdFeAlO_4$ 의 Fe이온이 $CdFe_2O_4$ 에 비해 진동할 수 있는 자유공간이 조금 더 넓은 것으로 볼 수 있으며, 이것은 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리에 의한 결과일 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7은 quadrupole splitting (Q.S.)을 온도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $CdFeAlO_4$ 의 Q.S.가 $CdFe_2O_4$ 에 비해 크며, 온도에 따른 뚜렷한 변화는 보이지 않는다. 일반적으로 Q.S.는

$$Q.S. = (eQV_{zz}/2) (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} \quad (5)$$

(여기서 V_{zz} 는 최대 전기장 기울기, Q는 핵의 4중극 모멘트, η 는 비대칭 매개 변수)

으로 표현되어 전기장 기울기에 비례한다.¹³⁾ 이때 $CdFe_2O_4$ 의 경우에는 B-site가 모두 Fe^{3+} 이온으로 채워진 상태로서 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리가 거의 균일한 반면, $CdFeAlO_4$ 의 경우는 B-site이온이 크기가 서로 다른 Fe^{3+} 와 Al^{3+} 이 공존하므로, 이에 따라 $Al^{3+}-O^{2-}$ 와 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리의 차이로 인해 Fe^{3+} 이온과 결합하는 O^{2-} 이온의 위치가 변

화될 것이다. 따라서 $CdFeAlO_4$ 의 Fe^{3+} 이온을 중심으로한 팔면체 구조의 찌그러짐이 $CdFe_2O_4$ 에 비해 크게 될 것이고, 결과적으로 $CdFeAlO_4$ 의 전기장 기울기가 증가하여 $CdFe_2O_4$ 에 비해 Q.S.가 크게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 두 시료에서 모두 Q.S.의 온도 의존성이 나타나지 않는 것은 열에 의한 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 결합 거리가 등방적으로 변하여 전기장 기울기에 영향을 끼치지 않는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

300K부터 900K까지의 온도 구간에서 측정된 $CdFe_2O_4$ 와 $CdFeAlO_4$ 의 Mössbauer 스펙트럼으로부터 계산된 공명 흡수 면적, center shift(C.S.), quadrupole splitting(Q.S.)의 온도 의존성을 이용하여 Fe이온의 물성을 조사한 결과 $CdFe_2O_4$ 의 경우 Debye온도는 476.5K, 되튐없는 확률은 0.835, 평균자승변위는 $3.39 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 평균자승속도는 $1.11 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$ 이며, $CdFeAlO_4$ 의 경우는 Debye온도가 369.0K, 되튐없는 확률은 0.741, 평균자승변위는 $5.65 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 평균자승속도는 $1.33 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{sec}^2$ 이다. 이때 두 시료간의 물성의 차이는 주로 Fe^{3+} 이온과 치환된 Al^{3+} 이온의 크기에 따른 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 의 결합거리의 차이로 설명된다.

참 고 문 헌

1. Z. Yu et al, J. Phys. : Condens. Matter, **7**, 777 (1995).
2. S.R. Brown et al, Solid State Commun., **95**, 787 (1995).
3. T. Nishida et al, J. Mater. Chem., **7**, 1801 (1997).
4. F. Leccabue et al, J. Magn. Magn. Mat., **68**, 201 (1987).
5. J. Neamtu, V. Spinu and G. Filoti, J. Magn. Magn. Mat., **133**, 481 (1994).
6. R.G. Kulkarni et al, J. Mag. Mag. Mat., **159**, 375 (1996).
7. G. A. Sawatzky, F. van der Woude and A. H. Morrish, Phys. Rev., **183**, 383 (1969).
8. N.A. Eissa and A.A. Bahgat, Phys. Stat. Sol. (a), **21**, 317 (1974).
9. T. Komatsu and N. Soga, J. Appl. Phys., **51**, 5926 (1980).
10. H. Haneda et al, J. Solid State Chem., **68**, 273 (1987).
11. B.J. Evans, S.S. Hafner and H.P. Weber, J. Chem. Phys., **55**, 5282 (1971).
12. N.A. Eissa, A.A. Bahgat and M.K. Fayek, J. Phys. F : Metal Phys., **7**, 2209 (1977).
13. G.M. Bancroft, *Mössbauer Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York (1973).
14. R.V. Pound and G.A. Rebka, Phys. Rev. Letters **4**, 337 (1960).