

## $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 Mössbauer 효과

고 정 대<sup>†</sup> · 홍 성 락

제주대학교 물리학과

### Mössbauer effect of $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$

Jeong-Dae Ko<sup>†</sup>, Sung-Rak Hong

Dept. of Physics, Cheju Nat'l University, Jeju, 690-756

(2001년 8월 16일 받음, 2001년 10월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** The crystal structure and magnetic properties of the  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) have been investigated by means of X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The samples ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) have been prepared by the ceramic sintering method. The X-ray diffraction pattern shows that the crystal structure of the samples is a cubic spinel type. The lattice constant has been found by extrapolation using the Nelson-Riley function and it increases slightly from 8.321 Å to 8.410 Å with Cd concentration. The Mössbauer spectra for  $x < 0.4$  show a superposition of two sextets and a paramagnetic doublet at room temperature. The cation distribution for  $x=0$  was determined to be  $[Fe_{0.75}Al_{0.25}]^A [NiFe_{0.25}Al_{0.75}]^B O_4$ . The superparamagnetic doublet for  $x < 0.4$  seems to be due to Al ion in tetrahedral site by the superparamagnetic clustering effect.

**Key words** : spinel ferrite, Mössbauer effect, cation distribution, superparamagnetic effect

### 1. 서 론

최근 2+ 금속 이온이 두 종류 이상 혼합되어 있는 경우 2+ 금속 이온의 종류와 각 site에서의 분포상태에 따라 ferrite의 성질이 민감하게 변한다는 사실이 알려진 후 혼합형 ferrite에 대한 연구가 급속히 진전되었다.<sup>1~5)</sup> 이와 더불어 최근에는 Fe 이온 대신 다른 비자성 이온이 대치된 ferrite의 성질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 혼합형 spinel 구조의 ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가하면 ferrite의 magnetic moment는 감소하지만 frequency response는 더 높은 영역으로 증가하는데 이 때문에 더 높은 주파수 영역에서도 사용 가능한 transformer 등의 제작 응용에 이용될 수 있다.

Maxwell<sup>6)</sup> 등은  $NiFe_{2-x}Al_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ferrite에서 x가 증가함에 따라 unit cell이 선형적으로 감소하는 것을 관찰하였고, Al 이온이 점차 tetrahedral site(A-site)에서 octahedral site(B-site)로 이동하여 total magnetization을 감소시킨다고 보고한 바 있으며, Kulshreshtha<sup>7)</sup>는  $NiFeAlO_4$  ferrite에 대한 Mössbauer 연구로부터 상온에서 magnetic interaction의 약화에 의한 broad한 sextet와 함께 superparamagnetic  $Fe^{3+}$  이온에 의한 2개의 peak가 공존한다고 보고하였다. 그러나 spinel ferrite에 Al과 같은 비자성 이온을 첨가한 혼합형 ferrite에 대한 연구는 전무한 실정이다.<sup>5~12)</sup> 이에 본 연구에서는 Ni-Cd ferrite를  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 구조식으로 하여 x를 0.0에서부

터 0.5까지 변화시키며 ceramic sintering 방법으로 제작하였다. X-ray 회절선을 측정하여 시료의 구조와 x값에 따른 격자상수의 변화를 조사한 후, 300K와 Néel 온도 영역에서 Mössbauer spectrum을 측정하였고 Cd와 Al이온들의 site 선호도에 따른 재분포 및 이에 따른 격자 구조의 변화와 자기적 성질을 조사 분석하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 순도 99.9%의  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , NiO 및 CdO를 사용하여 3+의 Fe와 Al이 1:1로 대치된 Ni-Cd ferrite를 제작하였다. 시료의 조성비는 구조식  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 에서 x를 0.0에서 0.5까지 0.1 간격으로 변화시켰으며, 각 시약은 digital 천칭을 사용하여  $10^{-3}g$  까지 정확하게 평량하였다. 혼합이 잘 이루어지도록 ethylalcohol을 첨가하였고, 시약이 충분히 혼합된 후 자연 건조시켜 ethylalcohol을 제거하였다. 혼합된 시료들은 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 21mm, 두께 5mm 정도의 pellet 형태로 만들어 siliconit를 발열체로 사용한 muffle furnace 내에서 공기 분위기로 소결시켰다. CdO의 증발 온도가 700°C 부근이므로 너무 급격히 소결 온도를 올리게 되면 CdO가 반응이 일어나기 전에 증발할 우려가 있기 때문에 600°C에서 8시간 동안 1차 소결하였고, 소결된 시료를 재차 고루 섞은 뒤 pellet 형태로 1150°C에서 24시간 2차 소결한 후 자연 냉각시켰다. 소결된 시료들의 X-ray 회절 측정은 Jeol사의 X-ray diffractometer ( $CuK_\alpha$ )를 사용하

<sup>†</sup> E-mail: jdko@cheju.cheju.ac.kr

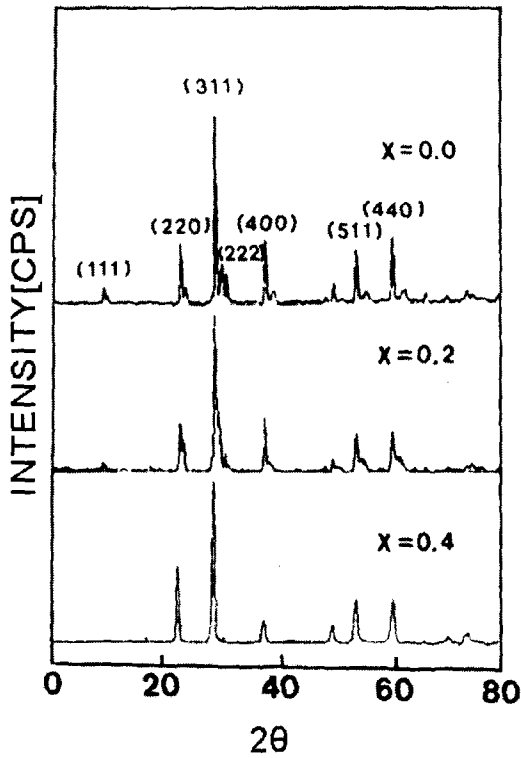


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ( $x=0, 0.2, 0.4$ ) at 300K.

여 분말법으로 측정하였으며, Mössbauer spectrum은 Austin사의 등가속도형 Mössbauer spectrometer를 사용하여 측정하였다. 이 때 사용한  $\gamma$ 선원은 rhodium에 dope 시킨  $10mCi Co^{57}$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 X-ray 회절선을 상온에서 측정한 결과 Fig.1에서와 같은 회절 peak를 나타냈으며, 이것으로부터 모든 시료는 face-centered cubic 구조를 갖는 spinel 단일 상이 존재하는 다결정 상태를 알았다. 측정된 회절선으로부터 얻은 결정상수로부터 Nelson-Riley의 외삽 함수 값이 0이 되는 결정상수 값을 최소자승법으로 맞추어 구한 결과 격자상수 값은  $8.321 \text{ \AA} \sim 8.410 \text{ \AA}$  이었다.

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ferrite에 대해 조성비를 변화시켜가며 측정한 Mössbauer spectrum을 Fig.2에 나타내었다.  $x$ 가 0.0인 시료의 경우 두 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수선 외에 중앙의 quadrupole splitting에 의한 doublet이 중앙에 나타남을 알 수 있으며, 이것은  $x$ 가 0.2인 시료까지 서서히 감소되어  $x$ 가 0.3인 시료에서는 거의 사라지는 것을 알 수 있다.

$x$ 가 0.0인 시료에서 0.2인 시료까지 중앙에 나타난 doublet은 Inshikawa<sup>13)</sup>, M. Pettera<sup>14)</sup> 등이 제시한 superparamagnetic relaxation 현상과 유사하다. J.K. Srivastava<sup>15)</sup> 등에 의하면 혼합형 ferrite에서 Mössbauer spectrum의 완화 현상은 superparamagnetic relaxation effect나 electronic relaxation effect에 의한 것으로 해석

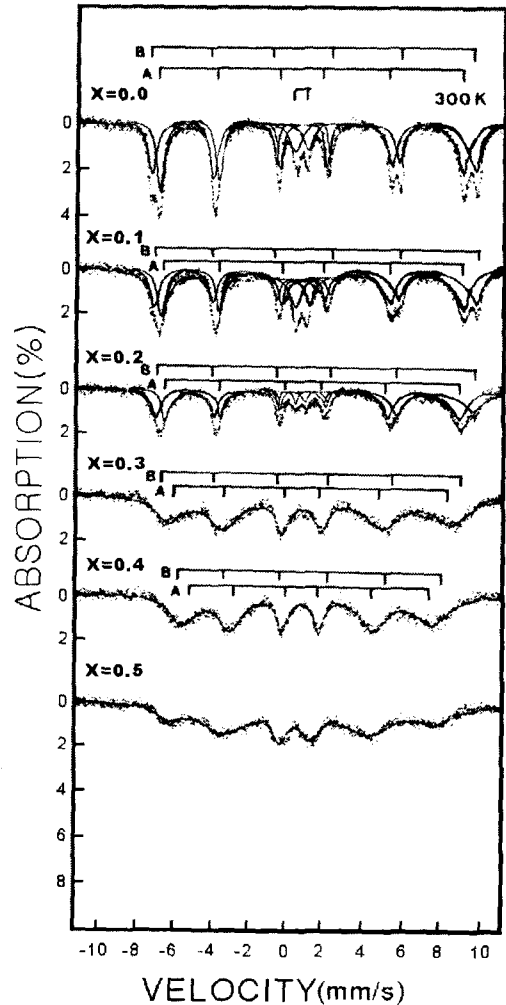


Fig. 2. The Mössbauer spectra of  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) at 300K.

하고 있다. Lee 등에 의하면 bulk 상태의 물질에서 relaxation 상태를 나타내는 spectra의 존재는 critical point spin fluctuation의 견지에서 설명될 수 있다고 하였다.<sup>16)</sup> 일반적으로 Mössbauer spectra에서 중앙에 나타나는 quadrupole splitting에 의한 peak는 a) 시료 내에 존재하는 paramagnetic impurity의 생성, b) Gilleo<sup>17)</sup>에 의해 제시된 바와 같은 격자에서의 paramagnetic center의 생성, c) superparamagnetic cluster effect, d) domain wall oscillation 효과, e) entropic spin의 존재 등에 의해 일어날 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 X-ray diffraction 실험으로부터 impurity 존재에 의한 것은 짐작할 수 없었다. 또한 온도 변화에 따른 총 흡수 면적 (A)과 중앙에 나타난 quadrupole splitting에 대한 흡수 면적 (A<sub>q</sub>)과의 비(A/A<sub>q</sub>)를 조사하여 본 결과 온도가 감소함에 따라 A/A<sub>q</sub>의 비의 증가를 나타내는 entropic spin의 가능성도 기대되지 않았다. 따라서 superparamagnetic clustering 효과와 domain wall oscillation 효과에 대한 영향으로 생각되어진다. superparamagnetic clustering 효과는 불순물 이온의 불균일한 확산이 cluster size에 분포되어 있는 host matrix의 다른 영역에서 이 이온들의 clustering을

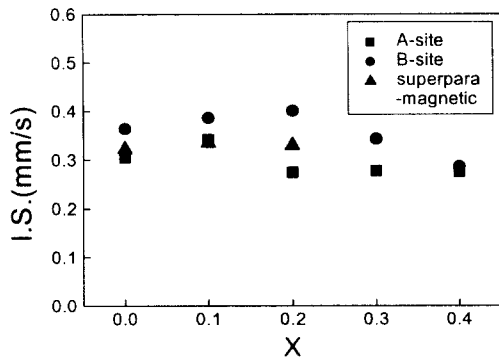


Fig. 3. The isomer shift of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  as a function of  $x$  at 300K.

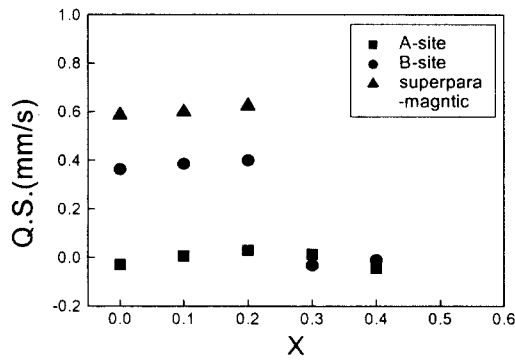


Fig. 4. The quadrupole splitting of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  as a function of  $x$  at 300K.

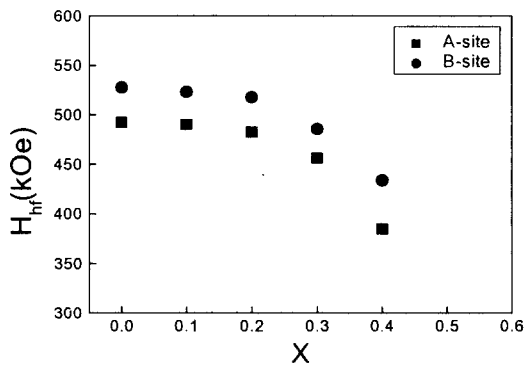


Fig. 5. The magnetic hyperfine field of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  as a function  $x$  at 300K.

야기하기 때문에 일어난다고 하였다. 이들 불순물 이온 cluster는 superparamagnetic 효과에 의한 것으로 볼 수 있으며 이것은 cluster size에 의존한다. 본 실험결과에서도 non-magnetic ion인 Al이온이 Fe이온 대신 치환되어 short range order를 이루므로써 자기적 결합이 결손 되어 형성된 superparamagnetic clustering 효과에 기인하는 것으로 해석되어진다. Kulshreshtha는 Al과 같은 non-magnetic 이온이 Fe 이온 대신 치환된 spinel ferrite인 경우, 어떤 site에서 실제적인 spin canting은 가장 가까이 인접해있는 비자성 이온의 수에 의해서 뿐만 아니라 공간적 배열에 의존하기 때문에 localize된 spin-canting model을 적용시키는 것이 적절하다고 하였다. 그러나 B-site에 있는 다른 이온들의 구조적 분포로 인하여 Mössbauer spec-

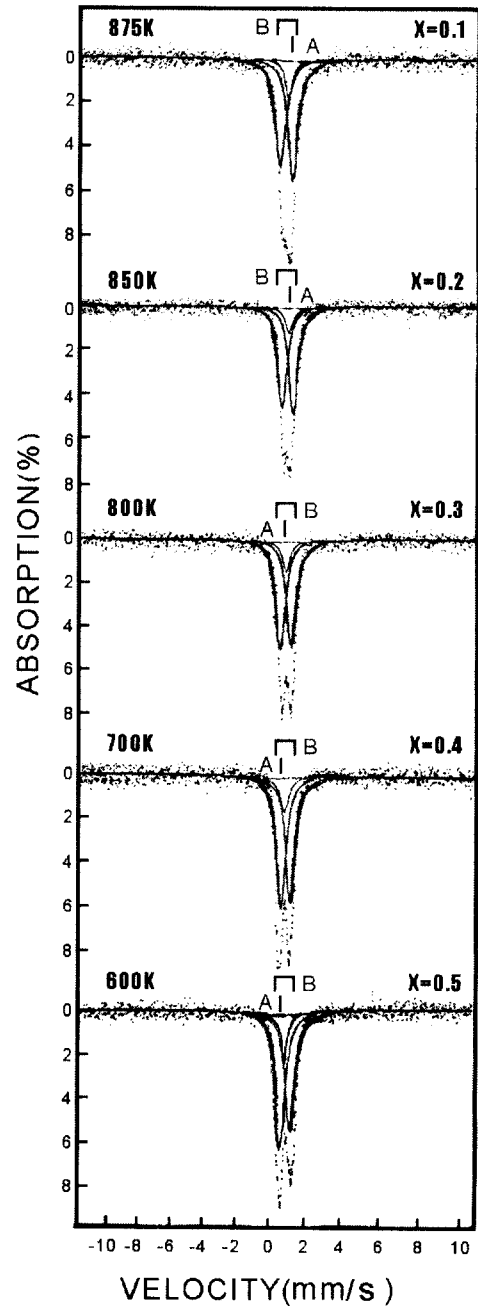


Fig. 6. The Mössbauer spectra of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeAlO}_4$  at Néel temperature for  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$

trum으로부터 localize된 spin canting 현상을 규명하기는 불가능하다고 보았다.

Mössbauer spectrum으로부터 공명흡수 면적의 비를 계산한 결과  $x=0$ 인 경우, 양이온 분포에 따른 구조식은  $[\text{Fe}_{0.75}\text{Al}_{0.25}]^A[\text{NiFe}_{0.25}\text{Al}_{0.75}]^B\text{O}_4$ 로 나타났다.  $x$  값이 증가함에 따라 B-site를 선호하는 Al이온이 A-site에서 B-site로 이동하면서  $x$ 가 0.3에서 사라지는데, 이것으로 보아 superparamagnetic 효과에 의한 공명흡수선은 A-site에 있는 Al이온에 의한 것으로 해석할 수 있다.

$x$ 값에 따른 각 site에서의 isomer shift (I.S.) 값은 Fig.3

에서 보인 바와 같이 0.274mm/s에서 0.342mm/s 사이에 존재하며, 중앙의 doublet은 0.322~0.334mm/s로써, 모두 Fe가 +3가임을 알 수 있고 x 값에 따라 별 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. x값에 관계없이 B-site의 isomer shift 값이 A-site의 값보다 약간 크게 나타난 것은 B-site에서의 Fe-O의 결합거리가 A-site보다 길어서 산소의 2p 전자에 의한 Fe이온의 s 전자밀도에 대한 기여분이 작기 때문으로 해석할 수 있다.

$Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 quadrupole splitting (Q.S.) 값은 x가 0.4 이하인 시료인 경우에 작은 값을 가지며 site에 관계없이 x값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않았고, 중앙의 doublet은 0.569~0.612 mm/s이었다.

상온에서 magnetic hyperfine splitting을 나타내는 x가 0.3 이하인 시료들에 대한 각 site에서의 magnetic hyperfine field ( $H_M$ ) 값은 Fig.5에서 나타난 바와 같이 x값이 증가함에 따라 감소한다. 혼합형 ferrite의 자기적 성질은 spin의 canting 현상에 의해 A-A, B-B 상호작용 외에 A-B 상호작용이 가장 우세하다.

자기적 상 변화를 알아보기 위해 Néel 온도영역에서 측정한 Mössbauer spectrum을 Fig.6에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 조성비에 따른 자기전이온도는 각각 875K (x=0.1), 850K (x=0.2), 800K (x=0.3), 700K (x=0.4), 600K (x=0.5)로써 x값이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. x가 0.1과 0.2인 시료에서 공명흡수선의 비대칭성 모양이 오른쪽 peak의 흡수율을 더 크게 나타내고, x가 0.3인 시료에서는 거의 대칭성을 이루다가 x가 0.4 이상인 시료에서부터는 왼쪽 peak의 흡수율이 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 전형적인 혼합형 ferrite에서는 볼 수 없었던 현상으로 Al 이온의 site 분포에 따른 효과를 잘 나타내고 있다. x가 증가함에 따라 doublet의 공명 흡수선이 없어지는 현상에서도 볼 수 있듯이 A-site의 Fe 이온은 Cd 함량이 증가함에 따라 B-site로 이동하는 대신 Fe이온보다 B-site 선호도가 강한 A-site의 Al이온이 B-site로 이동함에 따라 Fe이온이 A-site로 이동하게 됨에 따라 나타난 현상으로 해석된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 계를 X-ray 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 구조 및 자기적 성질을 조사하였다.

X-ray 회절선 peak로부터 x값에 관계없이 spinel의 단일상만 존재하며 격자 상수는 8.321 Å에서 8.410 Å이었다. Mössbauer spectrum으로부터 공명흡수 면적의 비를 계산한 결과 x=0인 경우, 양이온 분포에 따른 구조식은

$[Fe_{0.75}Al_{0.25}]^A[NiFe_{0.25}Al_{0.75}]^BO_4$ 로 나타났으며 이전의 보고된 결과가 잘 일치하고 있다. 조성비에 따른 Mössbauer spectrum 분석에서 doublet은 superparamagnetic clustering 효과와 domain wall oscillation 효과에 대한 영향으로 생각된다. 상온에서 x값이 0.3 이하인 시료에서 superparamagnetic에 의한 doublet이 사라지는 현상을 보이고 있는데, 이것은 tetrahedral site에 있던 Al 이온이 octahedral site를 강하게 선호함에 따라 일어난 현상으로써 tetrahedral에 남아있던 Al 이온의 영향으로 해석된다. x값이 증가함에 따라 isomer shift 값은 증가하며 isomer shift 값은 각 site에서 0.2743~0.3420mm/s의 범위에 존재하는 것으로 보아 철은  $Fe^{3+}$  상태를 알았다.  $Ni_{1-x}Cd_xFeAlO_4$ 의 조성비에 따른 자기전이온도는 각각 875K (x=0.1), 850K (x=0.2), 800K (x=0.3), 700K (x=0.4), 600K (x=0.5)이었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Igarashi, and K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc., **60**, 51 (1977).
2. G.J. Balधा, and R. G. Kulkarni, Solid State Commun., **49**, 169 (1984).
3. S. Ligenza, Phys. Stat. Sol(b), **78**, 301 (1971).
4. S.C. Bhargava, and P. K. Iyengar, Phys. Stat. Sol(b), **53**, 359 (1972).
5. V. U. Patil, and R. G. Kulkarni, Solid State Commun., **31**, 551 (1979).
6. L. R. Maxwell et al, Phys. Rev., **92**, 5 (1953).
7. S. K. Kulshreshtha, J. Mater. Sci. Lett., **5**, 638 (1986).
8. S. H. Lee et al, Solid State Commun., **74**, 1 (1990).
9. K. G. Efthimiadis, K. G. Melidis and I. A. Tsoukalas, J. Magn. Mater., **103**, 30 (1992).
10. M. D. Osborne, M. E. Fleet and G. M. Bancroft, J. Solid State Chem., **53**, 174 (1984).
11. H. Haneda et al, J. Solid State Chem., **68**, 273 (1987).
12. H. Haneda et al, Ferrites : Proceeding of the International Conferences, 1980.
13. Ishikawa, J. Appl. Phys., **35**, 1054 (1964).
14. M. Petrera, A. Gennaro, and N. Burriesci, J. Mater. Sci., **17**, 429 (1982).
15. J. K. Srivastava, and K. Muraleedharan, R. Vijayarahavan, Phys. Lett., **A104**, 482 (1984).
16. S.H. Lee, and W.T. Kim, Solid State Commun., **80**, 25 (1991).
17. M.A. Gillo, J. Phys. Chem. Solids, **13**, 33 (1960).