

Mössbauer 분광법에 의한 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ Ferrite의 자기구조 연구

윤인섭*

강원대학교 방송영상기술전공, 강원도 삼척시 중앙로1, 245-711

백승도

강남대학교 교양학부, 경기도 용인시 기흥구 구갈동 산6-2, 446-702

(2009년 5월 4일 받음, 2009년 6월 10일 최종수정본 받음, 2009년 6월 10일 게재확정)

상온에서 준강자성을 띠는 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite 내에 존재하는 금속양이온 Ni를 Mg로 대체시킬 때 나타나는 결정학적 구조의 변화와 자기적 성질 변화, 그리고 양이온의 분포를 X-선 회절무늬와 Mössbauer spectrum을 측정하고 분석하여 연구하였다. $NiFe_2O_4$ ferrite의 Mössbauer spectrum 공명흡수면적비(oct/tet)는 1.007로서 거의 완전한 inverse spinel 구조를 형성하나 Mg의 함량인 x 가 증가함에 따라 Mg 이온이 tetrahedral site를 점유하게 되어 면적비(oct/tet)가 점차 증가하여 $MgFe_2O_4$ 의 경우 1.449로서 불완전한 inverse spinel 구조를 형성한다. 시료들의 isomer shift 값으로부터 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite에 내에 존재하는 Fe는 Fe^{3+} 상태임을 알 수 있다. 비자성 이온인 Mg의 함량이 증가함에 따라 최인접 금속 양이온에 의해 발생하는 A-B exchange interaction이 발생할 확률이 작아져서 magnetic hyperfine field가 감소하며 Yafet-Kittel 자기구조를 나타낸다.

주제어 : Mössbauer spectroscopy, Ni-Mg ferrite, cation distribution, noncollinear magnetism

I. 서 론

자성체를 분류하면 크게 금속 자성체와 산화물 자성체로 나눌 수 있으며, 각각에 대하여 보자력이 큰 경우에는 경자성체, 작은 경우에는 연자성체라 한다. 연자성체를 대표한다고 볼 수 있는 ferrite는 좁은 의미로서는 Fe_2O_3 가 포함되어 있는 산화물 자성체를 지칭하며 magnetite, maghemite, jacobsite, franklinite, magnesioferrite, magnetoplumbite 등의 천연광물들이 이에 속하지만, 넓은 의미로는 모든 자성산화물을 주된 금속성분으로 갖는 spinel, perovskite, garnet 등의 천연광물들까지도 포함시킬 수가 있다. 그 중에서 mineral spinel인 $MgAl_2O_4$ 는 공간군(space group) $Fd3m(O_h^7)$ 의 구조를 나타내며, 여기서 금속 양이온들은 산소이온들이 형성하고 있는 면심입방(fcc:face centered cubic) 구조에서의 격자간 빈자리(interstitial vacancy site)에 분포하게 된다. 단위 세포(unit cell)에는 8개의 분자가 존재하며, 각각의 분자는 7개의 이온으로 구성되어 총 56개의 이온이 존재한다[1, 2]. 이러한 spinel구조를 갖는 ferrite를 특히 spinel ferrite라 하며 구조식은 MN_2O_4 로 표현되어지며, M는 +2가의 금속양이온으로 Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} 등이 있으며, N는 +3 가의 금속 양이온으로서 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} 등이 있다. 이들 금속 양이온들이 차지하는 격자 공간에서의 위치는 tetrahedral site(A-site)와 octahedral site(B-site)가 있다.

이러한 ferrite들은 금속양이온들의 site 분포도에 따라 자기적 성질이 변화된다. 일반적으로 $M^{2+}Fe_2O_4$ 의 분자식으로 표현되는 ferrite에서 각 site에 분포되어 있는 Fe^{3+} 이온의 비(tetrahedral site:octahedral site)를 $a:b$ 라 하면 $a+b=1$ 이다. 여기서 $a=0$, $b=1$ 인 경우가 normal spinel구조이고 $a=b=0.5$ 인 경우가 inverse spinel구조이다. 금속양이온의 각 site의 점유비는 octahedral site와 tetrahedral site의 격자반경의 차이에 따라 나타나는 금속양이온의 이온반경에 따른 site 선호도와 금속양이온의 전자배위구조에 따른 crystal field stabilization energy(CFSE) 차이에 의한 것으로 설명된다. 특히 $NiFe_2O_4$ ferrite는 완전한 inverse spinel 구조를 가지며, $MgFe_2O_4$ ferrite는 소결조건에 따라 inverse spinel 구조와 normal spinel 구조를 갖게 된다. 최근 Mössbauer spectrum을 이용한 Ni-Co ferrite에서의 site 간의 원자이동 현상이나 $MgFe_2O_4$ ferrite에서의 온도변화에 따른 site 간의 원자이동에 대한 연구 등이 많이 이루어지고 있다[3-5].

본 연구에서는 상온에서 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계에서 Mg의 함량을 변화시켜가며 상온에서의 X-ray 회절선과 Mössbauer spectrum 측정하여 Mg의 함량변화에 따른 금속 양이온의 site 분포의 변화와 Mössbauer parameter들의 변화를 연구하였다.

II. 실험

본 실험에서는 Aldrich사의 Fe_2O_3 (99%)와 Junsei사의

*Tel: (033) 570-6852, E-mail: isyoon@kangwon.ac.kr

NiO(99%) 및 MgO(99%)를 사용하여 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계를 만들었다. 시료의 조성비는 Mg의 함량 x 를 0.0에서 1.0까지 0.2 간격으로 변화시켰으며, 시약들의 혼합이 잘 이루어지도록 하기 위해 ethylalcohol을 첨가하여 혼합하였다. 시약들이 충분히 혼합된 후 공기 중에서 자연건조시켜 ethylalcohol을 제거하였다. 혼합된 시료들은 분말상태로 crucible에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 muffle furnace 내에서 공기 분위기에서 ceramic sintering법으로 1100°C에서 10시간 동안 1차 소결한 후 자연 냉각시켰으며, 균질의 시료를 제작하기 위하여 동일 조건에서 2차 소결을 하여 제작하였다. 소결이 끝난 시료는 분말로 만들어 X-선 회절무늬 측정용 시료로 사용하였고, ferrite 분말과 boron nitride 분말을 혼합하여 직경 21 mm 두께 1 mm 정도의 disk 형태로 압축 성형하여 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. X-선 회절무늬를 측정하기 위해 이용한 X-선원은 Ni filter를 사용하여 얻은 파장 1.54184인 $CuK\alpha$ 선이다. X-선 회절 무늬의 측정은 회절각 2θ 가 $10^\circ \sim 80^\circ$ 인 범위에서 이루어졌다.

Mössbauer spectrum측정에 사용된 선원은 Rh에 확산시켜 넣은 10 mCi Co^{57} 이었다. Source와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하였고, 최대 Doppler 속도는 ± 16 mm/sec가 되도록 조절하였다.

III. 실험 결과 및 논의

$Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계의 X-선 회절무늬를 상온에서 측정한 결과 Fig. 1과 같은 회절선들이 나타났다. X-선 회절무늬의 측정에서 구하여진 각 시료들의 회절 peak들에 대하여 2θ 와 d -값들을 ASTM card와 비교하여 결정구조를 확인한 결과, 모든 시료들이 fcc 구조를 나타내었다. 각 시료들의 격자 상수는 X-선 회절무늬로부터 얻은 2θ 와 d -값 그리고 각 회절 선들의 면지수 h, k, l 을 이용하여 Nelson-Riley 외삽함수에 대입하여 $\cos^2\theta = 0$ 이 되도록 최소자승법으로 계산하여 구한

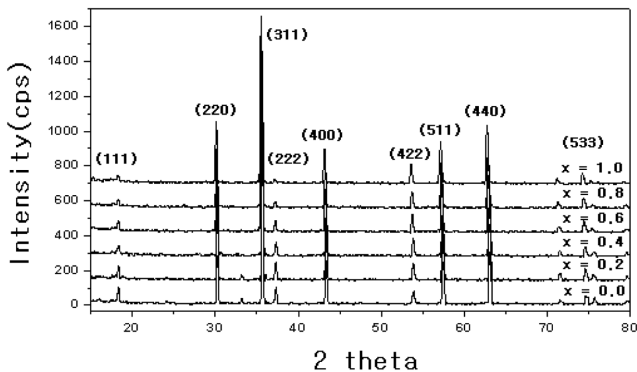


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

결과 8.36~8.38 Å 사이의 값을 나타내었다. Spinel 구조에서 $NiFe_2O_4$ 와 $MgFe_2O_4$ 의 tetrahedral site 반경과 octahedral site 반경이 거의 같으며 Fe^{3+} 의 이온반경이 tetrahedral site에 있을 때에는 0.63 Å이고 octahedral site에 존재할 때에는 0.79 Å이다[6]. 또한 x 가 증가함에 따라 (111)면과 (222)면의 세기가 증가하는 것으로부터 $x=0.0$ 일 때 시료는 $NiFe_2O_4$ 의 결정구조를 이루고 있으며 $x=1.0$ 일 때 $MgFe_2O_4$ 의 결정구조를 이루고 있음을 알 수 있다. Ni^{2+} 의 이온반경이 0.74 Å이고 Mg^{2+} 의 이온반경이 0.75 Å이므로 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계에서 x 값의 변화에 따른 격자상수의 변화는 거의 나타나지 않게 된다.

상온에서 측정한 시료들의 Mössbauer spectrum은 Fig. 2와 같다. $NiFe_2O_4$ 의 Mössbauer spectrum에서는 공명흡수선의 끝부분이 분리되어 나타나는 두 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의한 공명흡수선이 나타난다. Mg의 함량 x 가 증가함에 따라 시료들에서는 octahedral site의 공명흡수선의 선폭이 다소 증가한다.

Mössbauer spectrum의 공명흡수 면적이 Fe 이온의 양에 비례한다는 사실을 고려하여 magnetic hyperfine splitting에 의해 나타난 공명흡수선을 각 peak의 비대칭성을 가장 잘 표시하는 두개의 peak로 분리하고 한 쌍의 magnetic hyperfine splitting에 의해 나타나는 6개의 peak들을 중앙에서부터 외곽으로의 면적비가 1 : 2 : 3이 되도록 fitting하였다. 이와 같은 방법으로 fitting된 공명흡수선은 tetrahedral site 내에 존재하는 Fe에 의한 공명흡수선과 octahedral site 내에 존재하는 Fe의 양과 tetrahedral site에 존재하는 Fe양의 비를 기준으로 각 site의 면적 비를 결정하였다. x 가 증가함에 따라 octahedral site와 tetrahedral site에서의 공명흡수면적비(oct/tet)가 증가하는데 이것은 $NiFe_2O_4$ 는 Ni 이온이 octahedral site에만 존재하는 완전한 inverse spinel 구조를 갖으나 $MgFe_2O_4$ 는 부분적으로 Mg 이온이 tetrahedral site를 점유하는 불완전한 inverse spinel 구조를 갖기 때문이다.

Mössbauer spectrum의 공명 흡수 면적 S 는 유효 두께 (effective thickness) t 의 함수로 주어지며, γ -선원의 선폭이 철의 자연 선폭과 같고 transmission integral 식을 적분하면 다음 식으로 주어진다.

$$S(t) = N_{\infty} \cdot \kappa \cdot f_s \cdot \pi \cdot \left(\frac{I_s}{2}\right) \cdot \left[t \cdot \exp\left(-\frac{t}{2}\right) \left\{ J_0\left(\frac{t}{2}\right) + J_1\left(\frac{t}{2}\right) \right\} \right] \quad (1)$$

여기서 $t = n \cdot \sigma_0 \cdot I_N$ 이며, n 은 시료의 Fe^{57} 의 원자수, σ_0 은 흡수 단면적($2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$), I_N 은 철의 자연 선폭 (natural line width, 0.0971 mm/s)이며, f_s 는 시료의 recoil free fraction 이다. 또한 N_{∞} 는 Doppler 속도가 충분히 큰 범위에

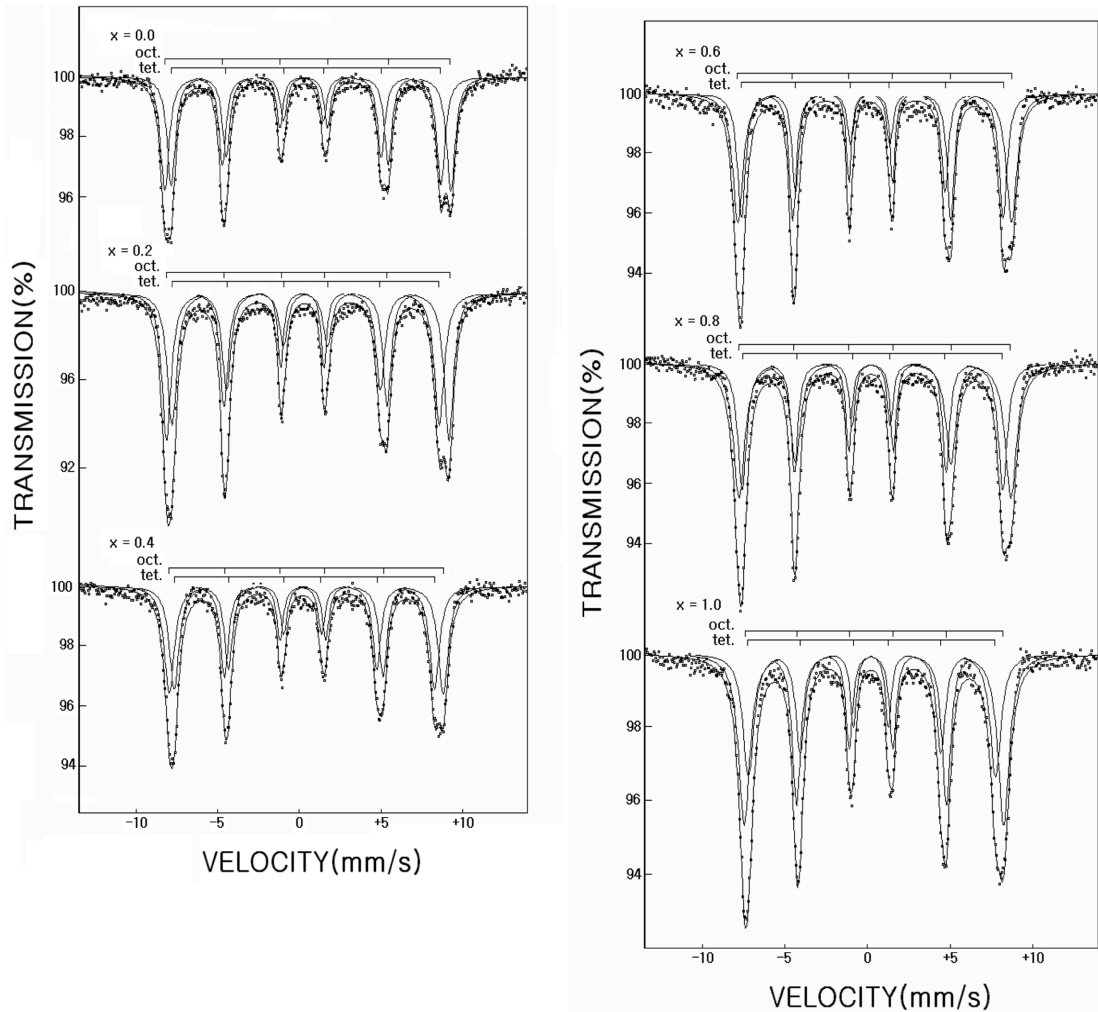


Fig. 2. The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ as a function of x ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

서의 γ -양자의 count 수, κ 는 철의 동위원소 Mössbauer 효과에서 사용되는 γ -선의 에너지인 14.4 keV 외의 background radiation, f_s 는 γ -선원의 recoil free fraction, f_s 는 시료의 자연선평 그리고 $J_0(t/2)$ 와 $J_1(t/2)$ 는 각각 0차와 1차 Bessel함수에서의 허수부분이다. 공명 흡수 면적 S 는 유효 두께 t 에 대하여 근사적으로 선형 관계를 가지며, 따라서 공명 흡수 면적은 시료의 recoil free fraction f 와 Fe^{57} 의 수 n 의 함수이다. 탄성파의 에너지는 양자화 되어 있으므로 연속적으로 방출되지 않으며 탄성파가 방출되지 않을 확률이 존재한다. 이와 같이 γ 선 방출에 의한 탄성파가 생기지 않을 확률을 되튐 없는 확률(recoil free fraction)이라 하며, Debye 모델에서

$$f = \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D}\left[1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z}{e^z - 1} dz\right]\right\} \quad (2)$$

이 된다. 여기서 $z = (\hbar\omega/k_B T)$ 이다. k_B 는 Boltzmann 상수이고, E_R 은 Fe^{57} 의 되튐 에너지, θ_D 는 Debye 온도이며 T 는 절대

온도이다[7]. 위 식에 의하면 되튐 에너지 E_R 이 작을수록, 또 Debye 온도 θ_D 가 높을수록, 절대온도 T 가 낮을수록

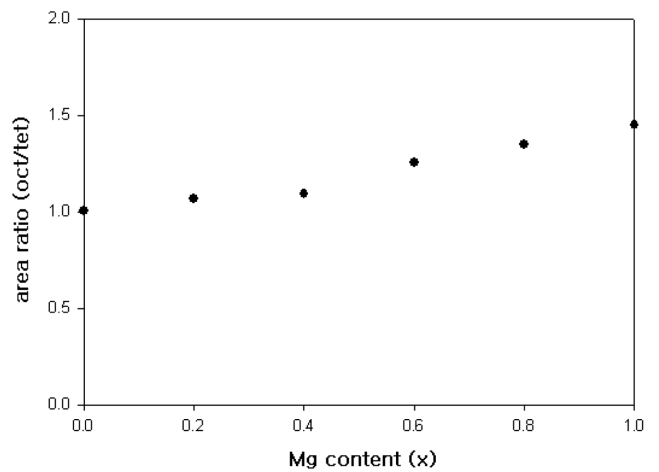


Fig. 3. The area ratio(oct/tet) for $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

Mössbauer 효과가 일어날 확률이 커진다.

$NiFe_2O_4$ 에서의 Debye 온도는 octahedral site에서 357 K, tetrahedral site에서 378 K이며, $MgFe_2O_4$ 에서의 Debye 온도는 octahedral site에서 331 K이고 tetrahedral site에서 417 K 라고 알려진 바 있다[3-5]. 따라서 상온에서 공명흡수 면적비 (oct/tet)는 대부분 각 site에 존재하는 Fe의 함량에 의한 것이 라고 볼 수 있다.

$Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계의 x 값 변화에 따른 공명흡수 면적비(oct/tet)는 Fig. 3과 같으며, 이 면적 비에 따라 구해진 각 시료의 조성비는 Table I과 같다.

Mössbauer spectrum을 computer로 fitting한 결과로부터 구한 isomer shift(IS)값, quadrupole splitting(QS)값, magnetic hyperfine field(Hf) 그리고 면적비(oct/tet)를 Table II에 나타 내었다.

Mössbauer spectrum으로부터 구한 Mg의 함량인 x 값의 변 화에 따른 각 site에서의 isomer shift(IS)값은 Fig. 4와 같이 0.444 mm/sec에서 0.230 mm/sec 사이에 존재한다. x 값이 증 가함에 따라 octahedral site와 tetrahedral site에서 모두 isomer shift 값이 감소한다. 이것은 이온반경이 0.75 Å인 Mg^{2+} 이온이 tetrahedral site를 미량 점유함으로써 각 site에 서의 Fe-O 사이의 결합 길이가 감소함에 따라 나타나는 것

Table I. Cation distribution at various Mg contents in $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite.

| 분자식 | 조성비 |
|---------------------------|---|
| $NiFe_2O_4$ | $(Fe_{1.0})^{tet}[Ni_{1.0}Fe_{1.0}]^{oct}O_4$ |
| $Ni_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ | $(Fe_{0.967}Mg_{0.034})[Ni_{0.8}Mg_{0.166}Fe_{1.034}]O_4$ |
| $Ni_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4$ | $(Fe_{0.956}Mg_{0.044})[Ni_{0.6}Mg_{0.356}Fe_{1.044}]O_4$ |
| $Ni_{0.4}Mg_{0.6}Fe_2O_4$ | $(Fe_{0.886}Mg_{0.114})[Ni_{0.4}Mg_{0.486}Fe_{1.114}]O_4$ |
| $Ni_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ | $(Fe_{0.852}Mg_{0.148})[Ni_{0.2}Mg_{0.652}Fe_{1.148}]O_4$ |
| $MgFe_2O_4$ | $(Fe_{0.816}Mg_{0.184})[Mg_{0.816}Fe_{1.184}]O_4$ |

Table II. The Mössbauer parameters of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

| | | IS (mm/s) | QS (mm/s) | Hf (kOe) | Area ratio (oct/tet) |
|---------------------------|------|--------------|--------------|-------------|-------------------------|
| $NiFe_2O_4$ | oct. | 0.417 | 0.205 | 544.857 | 1.007 |
| | tet. | 0.331 | 0.156 | 513.641 | |
| $Ni_{0.8}Mg_{0.2}Fe_2O_4$ | oct. | 0.444 | 0.135 | 537.441 | 1.070 |
| | tet. | 0.300 | 0.170 | 508.771 | |
| $Ni_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4$ | oct. | 0.333 | 0.180 | 521.396 | 1.093 |
| | tet. | 0.249 | 0.103 | 495.772 | |
| $Ni_{0.4}Mg_{0.6}Fe_2O_4$ | oct. | 0.326 | 0.229 | 514.921 | 1.257 |
| | tet. | 0.232 | 0.105 | 492.846 | |
| $Ni_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ | oct. | 0.366 | 0.170 | 511.608 | 1.349 |
| | tet. | 0.246 | 0.109 | 490.405 | |
| $MgFe_2O_4$ | oct. | 0.308 | 0.162 | 488.207 | 1.449 |
| | tet. | 0.230 | 0.075 | 465.242 | |

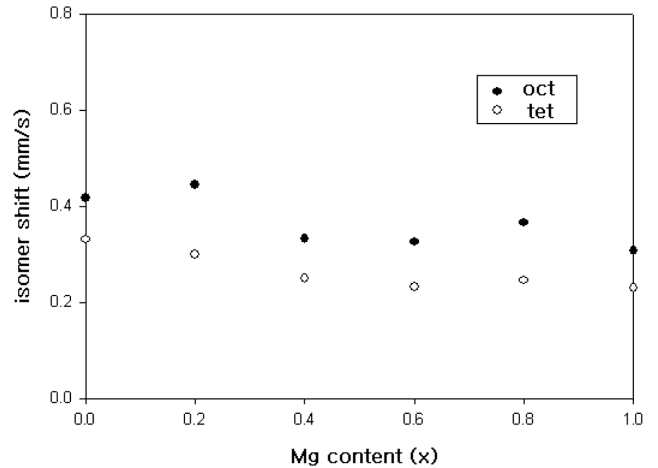


Fig. 4. The isomer shift of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$.

으로 알 수 있다[8]. 또한 시료들의 isomer shift 값으로부터 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계 내에 존재하는 Fe는 Fe^{3+} 상태임을 알 수 있다.

Goldman에 의하면 이온 반경의 크기는 정전상호작용에 영 향을 미치며 2가의 이온이 3가의 이온보다 더 큰 정전상호작 용을 일으킨다고 하였다[2]. 일반적으로 octahedral site 반경 이 tetrahedral site반경보다 크며, 따라서 이온 반경이 0.67 인 Fe^{3+} 이온은 tetrahedral site를 점유하고 2가의 이온들은 octahedral site를 점유한다. 상온에서의 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite 는 inverse spinel구조로서 Fe이온이 octahedral site와 tetrahedral site에 공존하며, Ni 대신 첨가되는 Mg는 이온 반경이 0.75로서 octahedral site를 선호한다. 일반적으로 octahedral site 에서의 isomer shift값은 tetrahedral site의 isomer shift 값보다 크며, 이것은 Van Loef가 밝힌 바와 같 이 octahedral site에서의 Fe-O의 결합길이가 tetrahedral site 에서 보다 길기 때문이다[8]. 즉, octahedral site의 Fe-O의 결합 길이가 길기 때문에 산소의 2p 전자에 의한 Fe 이온의 d 전자 밀도에 대한 기여분이 작으므로 octahedral site의 Fe 이온에서의 s 전자밀도인 $|\phi_A(0)|^2$ 가 tetrahedral site 에서 보 다 작다. 따라서 octahedral site에서의 isomer shift 값이 tetrahedral site보다 크게 된다.

$Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계의 quadrupole splitting(QS)값은 Fig. 5와 같이 octahedral site가 0.229 mm/sec~0.135 mm/ sec, tetrahedral site가 0.156 mm/sec~0.075 mm/sec의 값을 가지며, x 값의 변화에 따른 QS 값의 뚜렷한 변화는 보이지 않는다.

일반적으로 quadrupole splitting 값은 전기장 기울기 (EFG: Electric Field Gradient)의 영향을 크게 받으며, spinel 구조를 갖는 결정체의 EFG는 산소이온의 위치 편이 도인 oxygen parameter u 와 격자상수 a 에 관계된다. 그러나

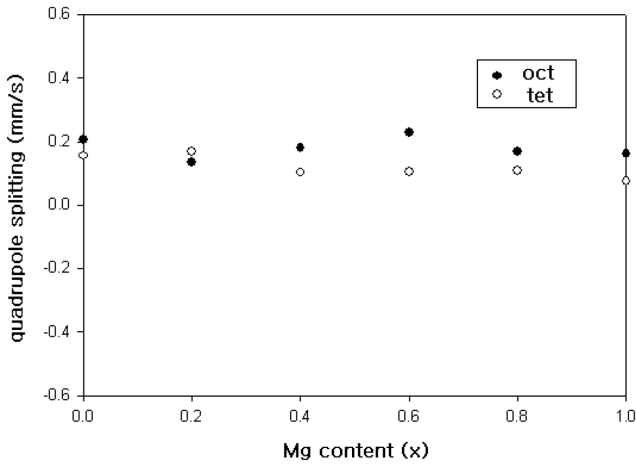


Fig. 5. The quadrupole splitting of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄.

EFG는 a^3 에 반비례하므로 격자상수 변화에 따른 변화는 무시할 수 있으며, x 값에 따른 QS 값의 변화는 oxygen parameter u 에 의한 영향으로 설명된다. Ferrite에서의 EFG와 oxygen parameter u 와의 관계는 많은 사람들에 의해서 연구되어 왔으며, 특히 Hudson과 Whitfield는 u 가 증가하면 EFG가 감소한다는 사실을 보고한 바 있다[9].

x 가 증가함에 따라 Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ ferrite계의 X-선 회절 무늬에서 알 수 있듯이 Fe 이온이 존재하는 spinel 구조의 변화는 관측되지 않았으므로 QS 값의 변화는 거의 없음을 알 수 있다.

또한 각 시료들에 대한 magnetic hyperfine field(Hf)값은 Fig. 6과 같이 octahedral site에서는 544.857 kOe~488.207 kOe의 값을 가지며 Mg의 함량이 증가함에 따라 감소한다. 그리고 tetrahedral site에서는 Hf 값이 513.641 kOe~465.242 kOe의 값을 가지며, x 가 증가함에 따라 그 크기가 감소한다. x 값에 관계없이 Hf 값은 octahedral site가 tetrahedral site

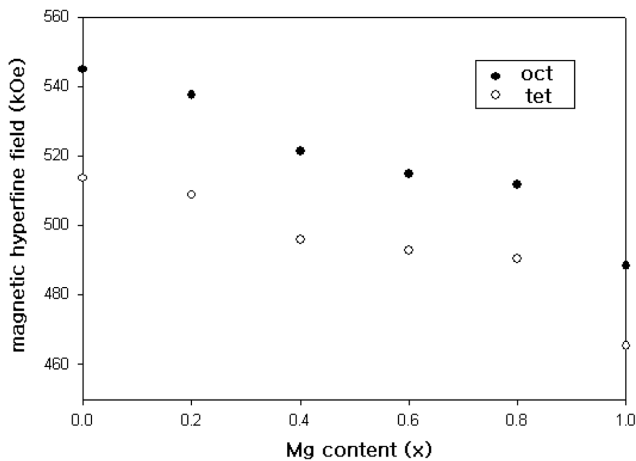


Fig. 6. The magnetic hyperfine field of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄.

보다 크고 Hf의 감소율은 tetrahedral site가 octahedral site 보다 크다. 그리고 모든 시료에서 Hf에 의하여 나타나는 Zeeman splitting 이 존재하므로 시료들의 자기적 성질이 ferrimagnetism 을 나타내고 있음을 알 수 있다.

또한 x 값에 관계없이 octahedral site에서의 Hf가 tetrahedral site에서의 값보다 크게 나타나며 이것은 octahedral site에서의 Fe-O 사이의 결합길이가 tetrahedral site에서보다 크다는 것을 나타낸다[8]. 비자성 이온인 Mg가 첨가되면 최 인접 금속 양이온에 의해 발생하는 A-B exchange interaction 이 발생할 확률이 감소하게 되어 magnetic hyperfine field가 감소된다.

M²⁺가 자성 이온과 비자성 이온 두 종류로 이루어진 혼합형 ferrite는 A-B와 B-B super transferred hyperfine interaction (STHI)이 작용하게 되며, M²⁺_x M²⁺_{1-x} Fe₂O₄(M²⁺: 비자성 이온, M²⁺: 자성이온)로 표현할 경우 각 site에서의 magnetic hyperfine field는 근사식

$$\begin{aligned} \langle Hf(x) \rangle_A &= H_{OA} + \sum_{n=0}^{12} \eta_{AB}(n,x) A_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ \langle Hf(x) \rangle_B &= H_{OB} + \sum_{n=0}^6 \eta_{BA}(n,x) A_{AB}(n) f_n(\theta_{AB}) \\ &\quad - \sum_{n=0}^3 \eta_{BB}(n,x) A_{BB}(n) [1 + g_n(\theta_{BB})] \end{aligned} \quad (3)$$

으로 표현된다. 여기서 H_{OA} 와 H_{OB} 는 STHI가 존재하지 않을 경우 각 site의 Hf이고, $A_{AB}(n)$ 와 $A_{BB}(n)$ 은 각각 A-B와 B-B STHI의 크기이다. 또한 $f_n(\theta_{AB})$ 와 $g_n(\theta_{BB})$ 는 두 site에 존재하는 Fe³⁺ 이온의 spin 사이의 각(Yafet-Kittel angle)에 따른 STHI의 크기를 나타내는 함수이다. $\eta_{AB}(n, x)$ 는 tetrahedral site의 Fe³⁺ 이온 주위에 n 개의 octahedral site Fe³⁺ 이온이 존재할 확률이며, $\eta_{BA}(n, x)$ 는 octahedral site의 Fe³⁺ 이온 주위에 n 개의 tetrahedral site Fe³⁺ 이온이 존재할 확률이고,

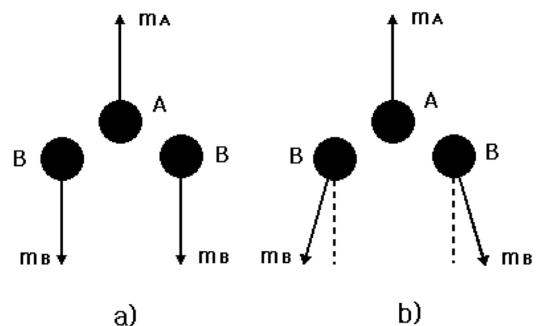


Fig. 7. The schematic models of magnetic structure: a) Collinear model (Neel configuration), b) canted model (Yafet - Kittel configuration).

$\eta_{BB}(n, x)$ 는 octahedral site의 Fe^{3+} 이온 주위에 n 개의 octahedral site Fe^{3+} 이온이 존재할 확률이다.

Néel은 ferrite의 두 site에 모두 자성이온이 존재하는 경우에는 두 site에 존재하는 이온의 총 자기 spin이 Fig. 7(a)처럼 collinear하게 배열되어 A-A와 B-B 상호작용에 의한 준강자성을 갖는다고 하였다[10]. 그러나 Yafet과 Kittel은 실제로 ferrite의 두 site에 존재하는 이온의 총 자기 spin은 collinear하지 않으며, 한쪽 site의 총 자기 spin에 Fig. 6(b)처럼 canting이 발생하여 A-A, B-B, 상호작용 외에 A-B 상호작용이 자기적 성질에 영향을 미친다고 보고한 바 있다[11]. 이러한 Yafet-Kittel의 canting 현상은 특히 한쪽 site의 자성이온이 상자성이온으로 대체되는 경우에 많이 발생한다고 알려져 있다. 따라서 상자성 이온이 포함된 혼합형 ferrite의 경우에는 Yafet-Kittel의 자기구조에 의하여 자기적 성질을 해석하는 것이 타당하며, Srivastava 등은 Fe-Zn ferrite의 Zn 농도에 따른 magnetic hyperfine field 값의 변화를 Yafet-Kittel 구조를 도입하여 설명한 바 있다[12]. 이러한 해석은 Ni-Zn, Mg-Zn ferrite에 대한 연구 등에서도 보고되고 있으며, 본 연구에서 조사한 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계의 x 값에 따른 magnetic hyperfine field의 변화 형태도 위의 연구 보고들과 유사하다. 따라서 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계는 Yafet-Kittel의 자기구조를 갖는 것으로 해석할 수 있다.

V. 결 론

본 연구에서는 상온에서 준강자성을 띠고 있는 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite 내에 존재하는 금속양이온 Ni^{2+} 대신에 비자성 이온 Mg^{2+} 을 대체시킬 때 양이온 함량에 따른 자성체 내에서의 결정학적 구조의 변화와 자기적 성질 변화, 그리고 양이온의 분포를 규명하였다. 이를 위하여 X-선 회절 무늬와 Mössbauer spectrum 을 측정하고 분석하여 얻어낸 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계의 결정구조와 자기적 특성은 다음과 같다.

$NiFe_2O_4$ ferrite는 완전한 inverse spinel 구조를 형성하나 Mg의 함량인 x 가 증가함에 따라 Mg 이온이 tetrahedral site

를 점유하게 되어 Mössbauer spectrum의 공명흡수면적에 따른 면적비(oct/tet)가 1.449인 불완전한 inverse spinel 구조를 형성한다. Mössbauer spectrum으로부터 구한 Mg의 함량인 x 값의 변화에 따른 각 site에서의 IS 값은 0.444 mm/sec에서 0.230 mm/sec 사이에 존재한다. x 값이 증가함에 따라 octahedral site와 tetrahedral site에서 모두 IS 값이 감소한다. 이것은 이온반경이 0.75 Å인 Mg^{2+} 이온이 tetrahedral site를 미량 점유함으로써 각 site에서의 Fe-O 결합길이가 감소함에 따라 나타나는 것으로 알 수 있다. 또한 시료들의 IS 값으로부터 $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrite계 내에 존재하는 Fe는 Fe^{3+} 상태임을 알 수 있다. 비자성 이온인 Mg의 함량이 증가함에 따라 최인접 금속 양이온에 의해 발생하는 A-B exchange interaction이 발생할 확률이 감소하게 되어 magnetic hyperfine field가 감소하며 Yafet-Kittel의 자기구조를 갖는다.

참고문헌

- [1] B. D. Cullity, Introduction Magnetic Material (Addison Wesley, 1972) pp. 56.
- [2] A. Goldman, Modern Ferrite Technology (Van Nostrand, New York, 1990) pp. 23.
- [3] S. W. Lee, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc., **48**, 583 (2006).
- [4] C. S. Kim, S. W. Lee, S. I. Park, J. Y. Park, and Y. J. Oh, J. Appl. Phys., **79**(8), 5428 (1996).
- [5] S. W. Lee, D. H. Yoon, S. Y. An, W. C. Kim, and C. S. Kim, J. Magn., **4**(4), 115 (1999).
- [6] K. J. Standley, Oxide Magnetic Materials (Clarendon Press, Oxford, 1972) pp. 28.
- [7] P. Gutlich; in Topics in Applied Physics vol. 5, edited by U. Gonser (SpringerVerlag, Berlin Heidelberg, New York, 1975) pp.74.
- [8] J. J. Van Loef, Physica, **32**, 2102 (1966).
- [9] A. Hudson and H. J. Whitfield, Mod. Phys., **12**, 165 (1967).
- [10] L. Nel, Ann. Phys. (Paris), **3**, 137 (1948).
- [11] Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev., **87**, 290 (1952).
- [12] C. M. Srivastava, S. N. Shringi, and R. G. Srivastava, Phys. Rev. B, **14**, 2041 (1976).

The Study of Magnetic Structure of $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite System by Mössbauer Spectroscopy

In Seop Yoon*

Division of Broadcasting Visual Arts & Technology, Kangwon University, Samcheok 245-711, Korea

Seung Do Baek

Division of general education, Kangnam University, Yongin 446-702, Korea

(Received 4 May 2009, Received in final form 10 June 2009, Accepted 10 June 2009)

$\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite system was studied by using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The samples were prepared by ceramic sintering method with Mg content x . The X-ray diffraction patterns of samples show phase of cubic spinel structure. There are no remarkable changes of lattice constants in $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite system. The Mössbauer spectra were consisted of two sets of six lines, respectively, corresponding to Fe^{3+} at tetrahedral and octahedral sites. The magnetic hyperfine field of samples was decreased as increasing Mg contents x in both sites and it was shown Yafet-Kittel magnetic structure. NiFe_2O_4 was shown complete inverse spinel, but MgFe_2O_4 was shown partial inverse spinel which absorption area ratio (oct/tet) was 1.449 in Mössbauer spectrum.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, Ni-Mg ferrite, cation distribution, noncollinear magnetism