

사인파속도형 Mössbauer 분광계의 속도눈금 매기기와 Magnetite의 Mössbauer 분광법에 의한 연구

이충섭 · 이찬영

부경대학교 물리학과

부산광역시 남구 대연동 599-1, 608-737

(1997년 9월 8일 받음, 1997년 9월 30일 최종수정본 받음)

Mössbauer 분광계의 사인파속도 mode에서 Fe-foil을 사용한 속도눈금매기기를 상세하게 소개하였다. 사인파속도형 Mössbauer 분광계의 장점은 스프링의 자연진동에 의한 것으로 속도가 안정됨과 정밀함에 있다. Fe_3O_4 와 U- Fe_3O_4 (unbalanced Fe_3O_4)의 Mössbauer 스펙트럼을 분석하여 사인파속도 mode에서의 성능을 평가하였다.

I. 서 론

Mössbauer 에 의하여 γ -ray의 원자핵 공명현상이 발견된 이래로, 캠 또는 회전판의 밀대에 의한 등가속도형 및 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광계가 대부분이다.^[1,2] 이와 같은 등가속도형 Mössbauer 분광계가 주로 사용된 이유는 γ -ray source의 Doppler 이동속도 (이후 부터 속도라고 부름)가 MCA(Multi-Channel Analyzer)의 channel에 비례하는 편의성이기 때문이다. 용수철에 매달린 질량의 단조화운동에서 알 수 있는 것처럼 질량의 속도는 사인파 모양이며 고유진동수로 진동운동을 한다. 따라서 속도의 안정성 및 정밀도의 최대효과는 고유진동수로 단조화운동하는 γ -ray source의 진동을 이용한 사인파속도에서 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 속도가 channel에 비례하지 않고 사인함수로 주어지므로 data 점 사이의 속도간격이 균일하지 못하다. 본 연구실에서는 최근에 독일의 FAST ComTec 회사에서 사인파속도 및 등가속도 mode를 선택할 수 있는 Mössbauer 분광계를 구입하였다.

본 연구에서는 표준시료인 Fe-foil을 사용하여 사인파속도형 Mössbauer 분광계에 대한 속도눈금매기기의 새로운 방법을 구체적으로 소개하고 분광계의 성능을 평가한다. 또한 사인파속도형 Mössbauer 분광계의 장점을 소개하기 위한 시료로서 magnetite (Fe_3O_4)를 선택하였다.

II. 실험 사항

본 실험에 사용된 Mössbauer 분광계는 FAST ComTec 회사에서 제작한 것이며 Fig. 1에는 그 개요도를 나타낸 것이다. 두개의 loudspeaker로 이루어진 velocity transducer의 고유진동수는 25 Hz이다. Digital function generator의 전기적 신호가 velocity transducer로 보내지면 한개의 loudspeaker에 의하여 사인파속도 또는 등가속도 mode로 구동되고, 다른 loudspeaker는 실제 속도를 감지 및 보정하도록 feedback 시켜 설정된 mode의 속도에서 deviation을 최소화하게 된다. Velocity transducer의 γ -ray source에서 나와 absorber에서 공명흡수된 나머지의 γ -ray가 detector로 들어가 전기적 신호로 바뀐다. Preamplifier와 amplifier에서 증폭된 pulse는 timing single channel analyzer를 거쳐 동일한 dwell time을 갖는 MCD multichannel analyzer의 각 channel에 count 수로 저장된다. 각각의 channel에 저장된 count 수는 parallel cable로 연결된 PC의 모니터에서 Mössbauer 스펙트럼을 관측 및 저장할 수 있게 된다. γ -ray source로는 Rh 금속에 확산시킨 10 mCi ^{57}Co 의 단일선 source를, detector로는 혼합기체를 넣은 비례계수기를, 그리고 표준시료 absorber로는 25 μm 두께의 자연철 foil을 사용하였다.

Magnetite (Fe_3O_4) 시료는 습기와 산소를 완전히 제거한 순도 99.995 %의 Fe 분말과 습기를 제거한 순

* 본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(기초과학: BSRI-96-2455)에 의하여 연구되었음.

도 99.995 %의 Fe 분말과 습기를 제거한 순도 99.995 %의 Fe₂O₃ 분말을 적정 당량비로 혼합 및 압착하여 진공의 석영관에 봉입하였다. 열처리는 1000 °C에서 72 시간 유지한 후 전기로내에서 자연냉각하여 실온까지 내렸다. 이렇게 얻어진 시료는 균질성을 보장할 수 있도록 마노(agate)로 곱게 갈아 압착하여 같은 방법으로 열처리하였다. 사인파속도형 Mössbauer 분광계의 장점을 소개하기 위한 시료로서, Fe₂O₃ 분말을 당량비보다 5 % 많이 넣은 당량비가 맞지 않는 U-Fe₃O₄ (unbalanced Fe₃O₄)를 동일한 과정으로 만들었다.

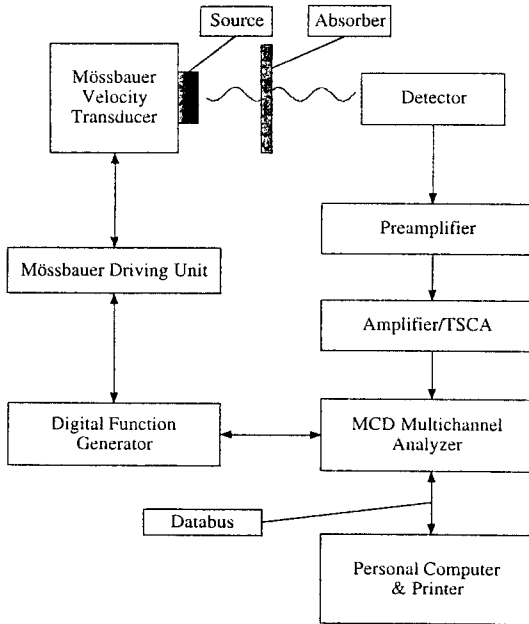


Fig. 1. Block diagram of the Mössbauer spectrometer.

III. 결과 및 논의

Fig. 2에는 절대속도눈금을 매기기 위한 사인파속도 및 등가속도 mode에 대한 channel 별 환산위치와 환산속도를 나타냈다. 본 연구에서는 미국의 표준국(NBS)에서 사용하는 α-Fe의 Mössbauer 스펙트럼에서 6개 공명흡수선을 표준으로 사용하였다.^[3,4] 먼저 α-Fe foil의 channel 별 얻어진 Mössbauer 스펙트럼을 비선형회귀 최소제곱법으로 Lorentzian 선형

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^6 \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (1)$$

으로 맞추었다. 여기서 X는 channel이고, A_i, Γ_i, V_i는 I번째 흡수선의 면적, 선폭, 위치를 나타낸다. Channel 단위로 결정된 각 흡수선의 위치에서 아래식으로 스펙트럼의 중앙 channel

$$CVC = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6}{6} \quad (2)$$

을 얻고, 속도 영에 대응되는 channel

$$ZVC = CVC - \beta \quad (3)$$

을 얻는다. 여기서 β는 γ-ray source ⁵⁷CO를 확산시킨 금속에 대한 보정인자이고^[4,5] Rh의 경우에 -0.116 mm/s에 대응되는 channel 이다. mm/s 단위로 주어진 각 표준속도(SV_i)의 위치와 channel 단위로 얻어진 속도에서 단조화운동을 하는 γ-ray source의 각 흡수선에 대응되는 최대속도(MV_i) 및 평균최대속도(AMV)

$$MV_i = \frac{SV_i}{\left| \sin\left(\frac{V_i - ZVC}{ZVC} \cdot \frac{\pi}{2}\right) \right|}; \quad AMV = \frac{\sum_{i=1}^6 MV_i}{6} \quad (4)$$

를 얻고 각 channel에 대응되는 사인파속도 mode에서의 속도

$$V(X) = AMV \sin\left(\frac{X - ZVC}{ZVC} \cdot \frac{\pi}{2}\right) \quad (5)$$

를 얻게 된다. 오차가 적은 속도 눈금을 매기기 위하여 식(1)~식(4)의 과정을 channel(X) 대신에 속도(V(X))를 사용하여 비선형회귀 최소제곱법의 프로그램으로 fitting 하였다.

Fig. 3에서는 속도눈금을 매기는데 사용되는 α-Fe foil의 Mössbauer 스펙트럼을 위에서 논의한 방법으로 얻은 결과를 나타냈다. 그림에서 검은 원형점은 측정 data이고 실선을 fitting 한 결과를 나타낸 것이다. 표준시료인 α-Fe foil의 Mössbauer 스펙트럼에서 6개 공명흡수선에 대한 위치의 상대오차는 사인파속도 mode에서 0.1 % 이내였고, 등가속도 mode보다 10배 이상 정확하다. 시료의 두께를 고려한 공명흡수선의 선폭은^[4,6]

$$\Gamma_{\text{exp}} = (2 + 0.27 \cdot t) \Gamma \quad (6)$$

이다. 여기서 2Γ 는 이론적인 공명흡수선의 선평으로 ^{57}Fe 14.413 keV의 경우에 0.194 mm/s이고 t 는 유효흡수체두께로서 $t = \sigma_0 f_a n t_a$ 이다. σ_0 는 ^{57}Fe 의 최대공명흡수 단면적, f_a 는 흡수체의 recoil-free fraction, n 은 단위체적당 ^{57}Fe 원자핵의 수, t_a 는 흡수체의 두께이다. 측정에서 얻은 선평은 1선과 6선의 경우 0.292 ± 0.005 , 2선과 5선의 경우 0.265 ± 0.005 , 3선과 4선의 경우 0.235 ± 0.005 mm/s이다. 공명흡수선의 강도에 따른 선평증가가 3선과 4선의 경우에 가장 적으므로 표준선평으로 사용되고, 유효흡수체두께를 고려한 선평은 0.195 ± 0.005 mm/s으로 이론값의 공명흡수선의 선평과 잘 일치한다.

Magnetite (Fe_3O_4) 시료는 제조방법에 따라서 magnetite 상 이외의 Fe, wustite (FeO), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 상이^[7] 공존하는 경우가 많다. Fe, wustite, hematite는 결정구조가 magnetite와 매우 달라서 X-선 회절법에 의하여 쉽게 구별된다. 그러나 maghemite의 결정구조는 magnetite와 매우 비슷하여

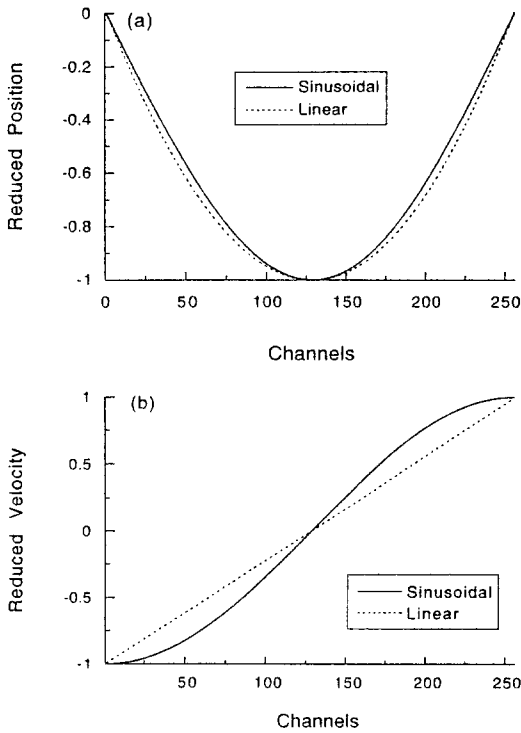


Fig. 2. (a) Reduced position and (b) reduced velocity of the Mössbauer drive shaft vs. channels.

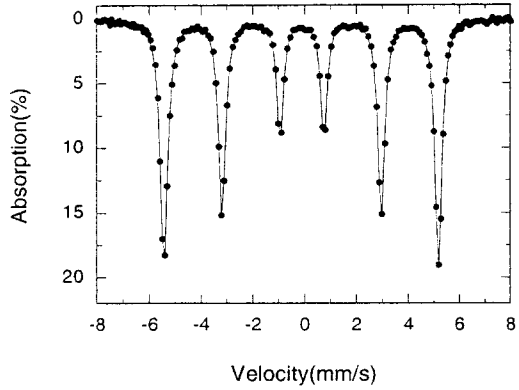


Fig. 3. Mössbauer spectrum of $\alpha\text{-Fe}$ foil at room temperature.

X-선 회절법으로는 구별이 불가능하지만 Mössbauer 측정으로 가능하다.

Fig. 4는 사인파속도 mode에서 취한 magnetite의 Mössbauer 스펙트럼으로 검은 원형점의 측정 data에 2쌍의 sextet로 fitting한 결과를 실선으로 나타낸 것이다. 점선은 각 성분 sextet로, 입방 spinel 구조의 A-자리 (tetrahedral site)와 B-자리 (octahedral site)에 들어있는 철 이온에 의한 것이고 아래 식의 제한조건으로 fitting한 것이다.

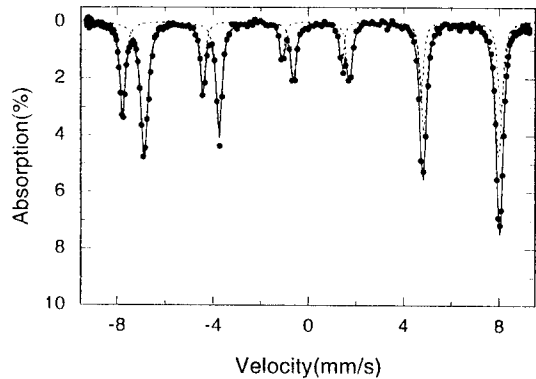


Fig. 4. Mössbauer spectrum of magnetite (Fe_3O_4) at room temperature for the sinusoidal mode.

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \Gamma_{7-i} \text{ for } i = 1, 2, 3 \\ I_i &= I_{7-i} \text{ for } i = 1, 2, 3 \text{ \& } I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1 \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 Γ_i 와 I_i 는 i 번째 흡수선의 선폭과 강도를 나타낸 것이고, i 는 속도가 제일 적은 것부터 1, 2, ... 에 대응된다. 스펙트럼의 분석결과는 Table I과 같고 A-자리에는 Fe^{3+} 이온이 들어가고 B-자리에는 $Fe^{2.5+}$ [$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ 의 hopping에 의한 $Fe^{2.5+}$] 이온이 들어 있음을 알 수 있다.^[8] Debye 온도 $\theta_A(Fe^{3+}) = 334$ K 및 $\theta_B(Fe^{2.5+}) = 314$ K에 대응되는 recoil-free fraction f_A 와 f_B 를 고려하면,^[9] Fe 이온의 A-자리에 B-자리의 비율은 1.99 ± 0.02로 분자식의 경우와 잘 일치한다.

Table I. Magnetic hyperfine field(H), isomer shift(IS), quadrupole shift(QS), and relative area(A) of A- and B-site for Fe_3O_4 at RT. IS is relative to Fe metal.

Site	H(kOe)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	A
A	492 ± 1	0.28 ± 0.02	-0.005 ± 0.005	1.00
B	461 ± 1	0.68 ± 0.02	0.001 ± 0.005	1.90 ± 0.02

Fig. 5는 실험사항에서 언급했던 Fe_2O_3 분말을 당량 비 보다 5% 많이 넣어서 제조한 U- Fe_3O_4 (unbalanced Fe_3O_4)의 사인파속도 mode에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼을 나타냈다. 동일한 스펙트럼을 Fig. 5(a)에서는 속도를 그리고 Fig. 5(b)에서는 channel을 x-축으로 나타낸 것으로, data점 위의 실선은 3쌍의 sextet로 식(6)의 조건을 사용하여 fitting한 것이다. 점선은 각 성분 sextet로서 hematite 및 magnetite의 A-와 B-자리에 대응된다. X-축을 속도로 나타낸 Fig. 5(a)에서 실선은 등가속도 mode에서 얻은 스펙트럼과 완전히 일치하고, data점 사이의 속도간격이 균일하지 않아 작은 wing이 있는 -8.2 mm/s 근처에서는 속도 간격이 약 0.05 mm/s 이며 magnetite의 B-자리 흡수선이 있는 -6.8 mm/s 근처에서는 약 0.08 mm/s 이다. 그러나 사인파속도 mode에서 Mössbauer 스펙트럼의 측정중에 모니터 위에 나타나는 모양은 Fig. 5(b)와 일치한다. 그림에서 알 수 있는 것처럼, x-축을 channel로 나타낸 Fig. 5(b)의 각 흡수선에 대한 분해 능력이 우수함을 알 수 있다.

Table II에는 U- Fe_3O_4 에 대한 스펙트럼의 분석결과를 나열하였다. Hematite 및 magnetite의 A-와 B-자리의 recoil-free fraction을 고려하면, 전체 시료중 hematite의 비율이 약 4.6%로 시료제조시에 추가하여 넣은 양과 일치한다. Fig. 6은 U- Fe_3O_4 에 대한 hematite의 비율을 X-ray 회절도로 확인하기 위한 것

이다. 그림에서 나타낸 Miller 지수는 magnetite에 대한 것으로, 각 Miller 지수에 대응되는 격자상수를 Nelson-Riley 함수로^[10] fitting하여 backward scattering이 일어나는 회절각 $\theta = 90^\circ$ 에 외삽하여 얻은 격자상수는 $a = 8.393 \pm 0.002$ Å으로 순수 magnetite의 경우와 일치하였다.^[11] Hematite의 어떤 peak도 찾을 수 없었고, hematite의 최대강도에 해당되는 (100) peak의 위치를 X-ray 회절도에 나타냈다.

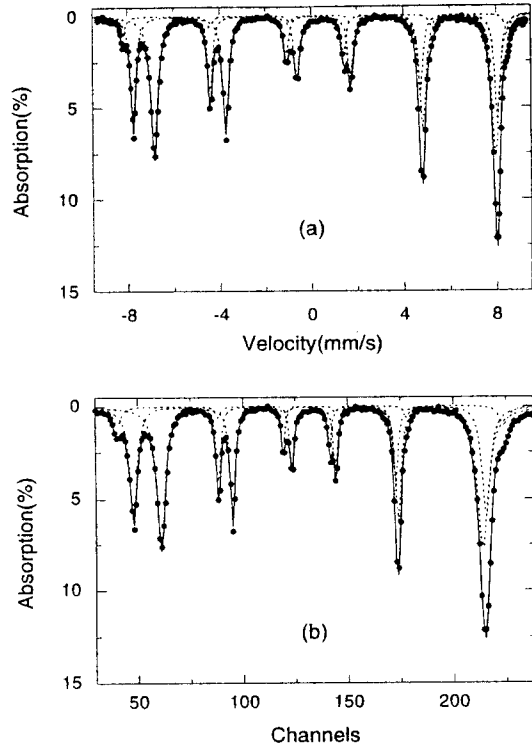


Fig. 5. (a) Velocity dependence and (b) channel dependence of Mössbauer spectrum of U- Fe_3O_4 at room temperature.

Table II. Results of data analysis based on Mössbauer spectrum of U- Fe_3O_4 at RT.

Site	H(kOe)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	A
A for magnetite	491 ± 1	0.28 ± 0.02	-0.004 ± 0.005	0.34 ± 0.02
B for magnetite	460 ± 1	0.68 ± 0.02	0.004 ± 0.005	0.61 ± 0.02
hematite	518 ± 1	0.39 ± 0.02	-0.122 ± 0.005	0.05 ± 0.02

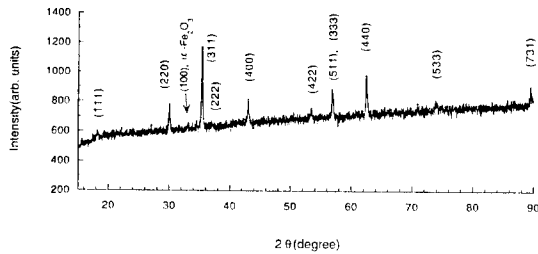


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of U-Fe₃O₄ at RT.

참 고 문 헌

[1] J. G. Stevens and V. E. Stevens, Mössbauer Effect Data Index, Plenum Press (1975, 1976, 1977).

[2] R. L. Cohen and G. K. Wertheim, in R. V. Coleman (Ed.), Methods of Experimental Physics, Vol. 11, Solid State Physics, Academic Press, New York (1974) p. 307.

[3] E. Wallingford and C. Bordeleau, Rev. Sci. Instrum., **56**, 1253 (1985).

[4] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사 (1983).

[5] A. H. Muir, Jr., K. J. Ando, and H. M. Coogan, Mössbauer Effect Data Index, Interscience, New York (1966).

[6] J. J. Spijkerman, in An Introduction to Mössbauer Spectroscopy, edited by L. May, Plenum Press, New York (1971), p. 23.

[7] R. V. Morris, H. V. Lauer, Jr., C. A. Lawson, E. K. Gibson, Jr., G. a > Nace, and C. Stewart, J. Geophys. Res. **90**, 3126 (1985).

[8] Hang Nam Ok and B. J. Evans, Phys. Rev. B **14**, 2956 (1976).

[9] Choong Sub Lee, and Chul Sung Kim, Heung Moon Ko, and Woon Hwa Lee, J. Appli. Phys. **73**, 6298 (1993).

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

[11] Choong Sub Lee and Weon Gil Kim, J. Korean Phys. Soc. **21**, 184 (1988).

Velocity Calibration of Sinusoidal Mode for Mössbauer Spectrometer and Mössbauer Study on Fe₃O₄.

Choong-Sub Lee and Chan-Young Lee

Department of Physics, Pukyong National University, Pusan, 608-737

Korea

(Received 8 September 1997, in final form 30 September 1997)

We have gone into details about the velocity calibration of sinusoidal mode for Mössbauer spectrometer. Since sinusoidal Mössbauer spectrometer has a γ -ray source that oscillates at the end of loudspeaker with the natural frequency, Doppler velocity is accurate and stable. From the analyzing Mössbauer spectra of Fe₃O₁ and U-Fe₃O₁ (unbalanced Fe₃O₄), we have shown the power of correct velocity for sinusoidal mode.