

## Al-Ferrite의 Mössbauer 분광학적 연구

이충섭 · 주한식 · 이찬영

부경대학교 물리학과  
부산광역시 남구 대연동 599-1, 608-737

서정철

원광대학교 물리학과  
전북 익산시 신용동 344-2, 570-749

(1998년 6월 8일 접수 1998년 8월 21일 최종수정본 받음)

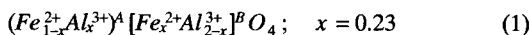
Al<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>를 직접합성법으로 제조하여 X-선 회절법과 Mössbauer분광법으로 연구하였다. Mössbauer spectrum에서 subspectrum 흡수면적비에 의하여 이온분포를 결정하였다. 팔면체자리(B-site)에 들어 있는 Fe 원자는 Al 원자의 첨가량과 관계없이 hopping Fe<sup>2+</sup> ↔ (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)에 의한 Fe<sup>2.5+</sup>의 전하상태에 있다.

### I. 서 론

입방 스피넬구조의 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 단위포 내에 8개의 [AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]분자, 즉 56개의 원자를 갖는다. 32개의 O 원자는 입방밀집구조로 64개의 사면체자리(A-site)와 32개의 팔면체자리(B-site)를 interstices로 가지며, 64개의 A-site 중 8개와 32개의 B-site 중 16개만 A 또는 B 원자로 채워진다. A-site와 B-site에 들어 있는 자성원자 사이의 A-B 상호작용이 A-A 및 B-B 상호작용 보다 훨씬 강하다[1].

Verwey 전이온도(T<sub>v</sub> = 120 K) 이상에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)의 이온분포는 (Fe<sup>3+</sup>)<sup>A</sup>[Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>]<sup>B</sup>O<sub>4</sub>이다. B-site에 들어 있는 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>는 전자의 에너지 준위가 비슷하므로 Fe<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>의 전자교환이 가능하다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 전기전도도는 실온에서 100 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 정도이며, 이는 전자교환 Fe<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>에 의한 것으로 알려져 있다[2]. 또한, Sawatzky 등[3]이 Mössbauer 분광법으로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서의 주된 전기전도 mechanism이 전자교환 Fe<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>임을 확인한 바 있다.

FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 구조는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 같은 입방스피넬이고 이온분포는



임을 Yagnik 등[4]이 X-ray 회절법과 Mössbauer 분광법으로 알아냈다. 이는 Roth 등[5]이 주장한 x=0.15와는

다르나, Al 원자는 A-site 및 B-site에 나누어 들어가는 성질을 갖고 있다. Rosenberg 등[6]은 Mössbauer 분광법에 의한 Al<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0.4 ≤ x ≤ 1.4)의 연구에서 A-site에 Fe<sup>2+</sup>이온의 존재를 제안하였으나 이것은 spin canting을 고려하지 않은 결과이다.

본 연구에서는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 Fe 원자 일부를 반자성 원자인 Al로 치환하는 Al<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.9)를 직접합성법으로 제조하여 X-ray 회절법에 의한 결정구조의 확인과 Mössbauer 분광법에 의하여 이온분포를 알아내고자 한다. 또한 A-site에 Fe<sup>2+</sup>이온의 존재 여부를 확인한다.

### II. 실험

Al<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.9) 시료는 습기와 산소를 완전히 제거한 순도 99.995 %의 Fe 분말, 습기를 제거한 순도 99.995 %의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 순도 99.999 %의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 적정 당량비로 혼합 및 압착하여 진공의 석영관에 봉입하였다. 열처리하는 1000 °C의 질소가스 분위기에서 72시간 유지한 후 전기로 내에서 자연 냉각하여 실온까지 내렸다. 이렇게 얻어진 시료는 균질성을 보장할 수 있도록 마노(agate)로 곱게 갈아 압착하여 같은 방법으로 재차 열처리하였다.

X-ray 회절은 분말법으로 CuKα와 Ni filter를 사용하여 분당 0.25°의 slow scanning으로 분해능을 높였고 입방 스피넬구조에 대한 단일상의 회절도를 얻었다.

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

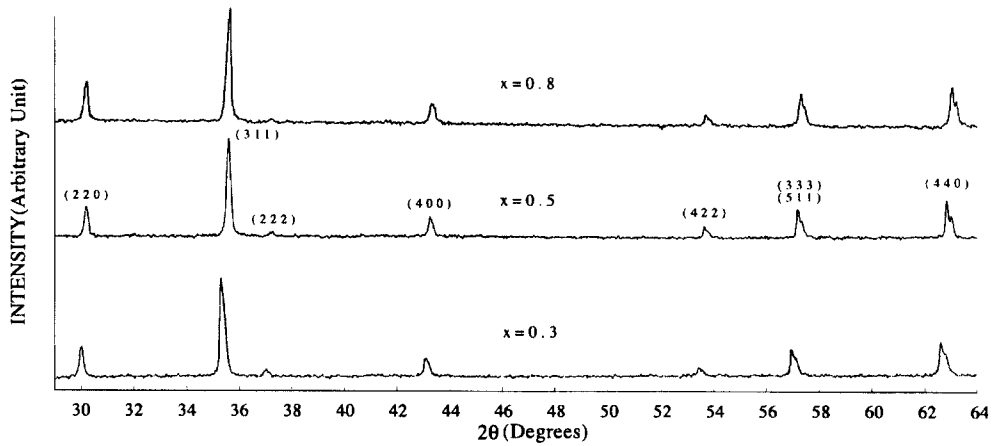


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $Al_xFe_{3-x}O_4$  at room temperature.

Fig. 1에는  $Al_xFe_{3-x}O_4$ 의 X-ray 회절도를 제시하였다.

본 연구에 사용된 Mössbauer분광계는 전기역학적 등가속도형이며  $\gamma$ -ray source로는 Rh금속에 확산시킨 10 mCi  $^{57}Co$ 의 단일선 source를, detector로는 혼합기체를 넣은 비례계수기를, 그리고 표준시료로는 25  $\mu m$  두께의  $\alpha$ -Fe foil을 사용하였다.

### III. 결과 및 분석

Fig. 1의 각 Miller지수에 대응되는 격자상수  $a(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수[7]로 fitting하여 backward scattering이 일어나는 회절각  $\theta=90^\circ$  (Nelson-Riley 함수값=0)에서 격자상수  $a_0$ 를 결정하였다. Fig. 2에는 Al의 첨가량  $x$ 에 따른 격자상수의 변화를 나타냈다. 격자상수  $a_0$ 가 Al의 첨가량  $x$ 에 따라서 감소하는데, 이는 Fe 보다 Al 원자의 이온반경이 작은 결과로서 Vegard법칙을 만족함을 알 수 있다. 한편, Fe와 Al 원자의 원자산란인자

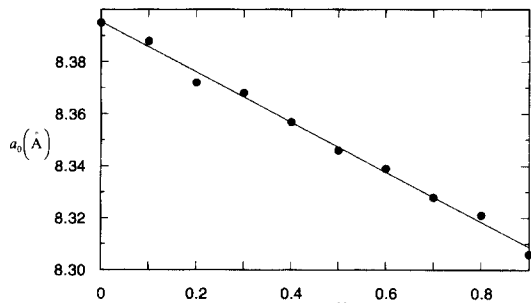


Fig. 2. Variation of the lattice parameter of the  $Al_xFe_{3-x}O_4$  as a function of Al-substitution  $x$  at room temperature.

가 상당히 달라서 X-ray 회절도의 각 Miller지수에 대응되는 회절선의 세기를 Fe와 Al 원자가 A-와 B-site에 들어 있는 비율을 변화시키면서 계산한 결과와 비교하였으나 결과는 부정적이었다. 그 이유는 산소원자의 위치(이상적인 위치:  $u \approx 0.375$ )[8] 변화가 회절선의 세기에 미치는 영향이 A-site와 B-site에 들어 있는 Fe와 Al 원자의 비율변화가 회절선의 세기에 미치는 영향보다 크기 때문이다.

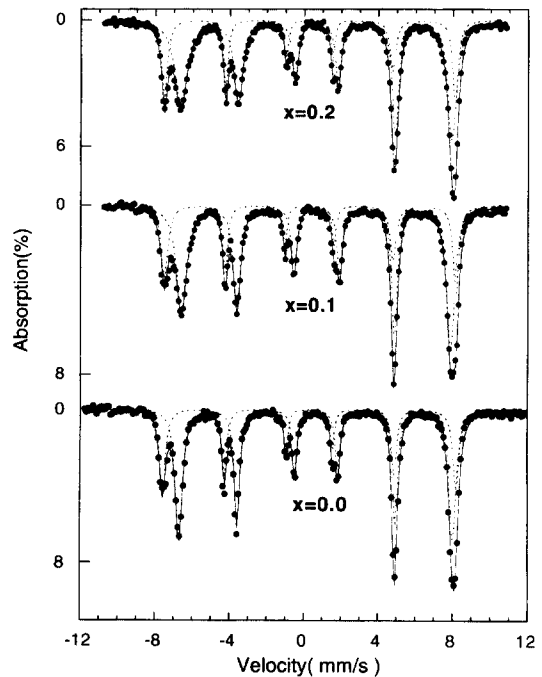


Fig. 3. Mössbauer spectra of  $Al_xFe_{3-x}O_4$  at room temperature.

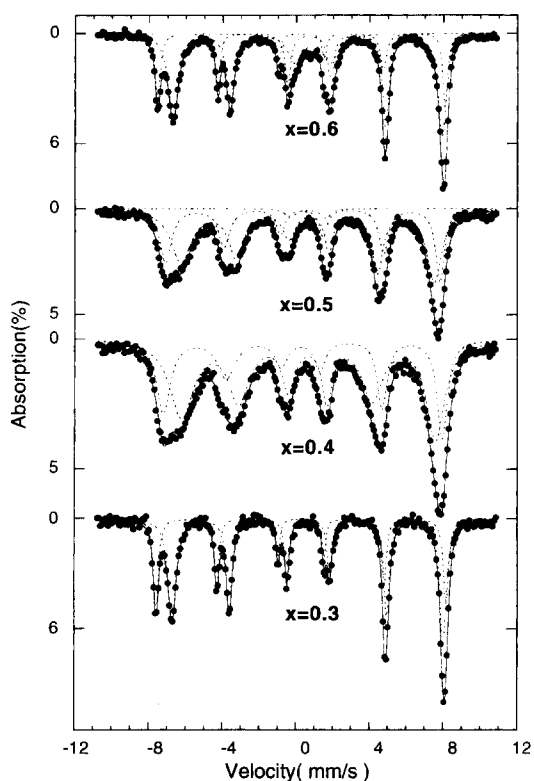


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $Al_xFe_{3-x}O_4$  at room temperature.

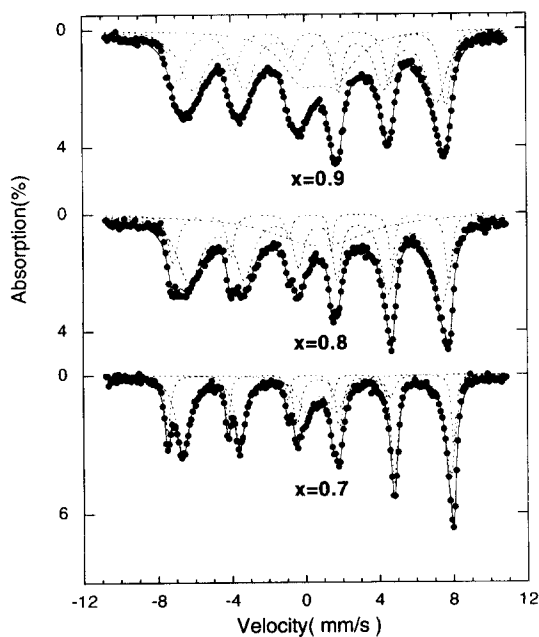


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $Al_xFe_{3-x}O_4$  at room temperature.

Fig. 3~5는 실온에서 취한  $Al_xFe_{3-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.9$ )의 Mössbauer spectrum이다. 검은 원형점은 측정 data이고 fitting한 결과를 실선으로 나타낸 것이다. 점선은 각 성분분의 subspectrum으로 sextet 또는 quadrupole doublet이다. Spectrum에서 쉽게 알 수 있는 것처럼  $Fe^{2+}$ 에 의한 subspectrum은 찾을 수 없다. 각 subspectrum은 입방 스피넬구조의 A-site와 B-site에 들어있는 철 이온에 의한 것이고, 아래 식의 제한조건으로 fitting한 것이다.

$$I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1 \text{ \& } I_j = I_{7-j} \text{ for sextet}$$

Table I. Magnetic hyperfine field(H), isomer shift(IS), quadrupole shift(QS), and relative area(RA) of subspectra for  $Al_xFe_{3-x}O_4$  at room temperature. For a quadrupole doublet, QS corresponds to the quadrupole splitting. IS is relative to Fe metal.

x	Site	H(kOe)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	RA
0.0	A	492	0.28	-0.01	1.00
	B	461	0.68	0.00	1.90
0.1	A	488	0.30	0.03	1.00
	B	451	0.64	0.01	2.27
0.2	A	486	0.28	0.02	1.00
	B	453	0.65	-0.01	2.47
0.3	A	489	0.28	0.01	1.00
	B	457	0.66	-0.01	1.90
0.4	A	471	0.37	-0.03	1.00
	B	429	0.62	0.08	1.79
0.5	A	464	0.37	-0.03	1.00
	B	428	0.61	0.02	1.74
0.6	A	486	0.26	0.02	1.00
	B	455	0.64	-0.01	2.56
0.7	A	481	0.24	0.04	1.00
	B	450	0.62	-0.02	3.37
0.8	A	465	0.32	-0.01	1.00
	B	425	0.60	-0.03	3.49
0.9	A	451	0.40	0.01	1.00
	B	409	0.61	0.02	1.83
(Error)		$\pm 3$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$

$$I_1 = I_2 \text{ \& } \Gamma_1 = \Gamma_2 \text{ for quadrupole doublet} \quad (2)$$

여기서  $\Gamma_i$ 는 선폭,  $I_i$ 는 흡수선의 강도를 나타낸 것이 고  $i$ 는 속도가 제일 작은 것 부터 1, 2, ...에 대응된다.  $0.5 \leq x \leq 0.9$ 의 영역에서도 두 쌍의 sextet로 fitting하였으나 3,4번 흡수선의 세기가 식(2)와 잘 일치하지 않아서 base-line을 고정하고 fitting한 결과로 doublet의 존재를 확인하여 두 쌍의 sextet와 한 쌍의 doublet로 fitting하였다.

스펙트럼의 분석결과는 Table I과 같고,  $x=0.1-0.9$ 의 전체 영역에서 A-site의 경우에 Fe이온에 대한 isomer shift 값이 0.24-0.40 mm/s이므로 Fe이온은  $Fe^{3+}$ 의 전하 상태에 있고 B-site의 경우에 Fe이온에 대한 isomer shift 값이 0.60-0.88 mm/s이므로 Fe이온은  $Fe^{2.5+}$ 의 전하 상태에 있다. B-site에 대한 다른 subspectrum이 없으므로  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ 의 hopping 상태에 있다고 판단되고 중성의 분자식을 고려하면 B-site의 Fe와 Al 이온은  $Fe^{2.5+}$ 와  $Al^{2.5+}$ 의 전하 상태에 있게 된다.  $Fe_3O_4$ 의 경우에 A-site와 B-site의 Debye온도[9]는  $\Theta_A(Fe^{3+})=334$  K 및  $\Theta_B(Fe^{2.5+})=314$  K이고,  $Al_xFe_{3-x}O_4$ 의 경우에도  $Fe_3O_4$ 와 같은 전하상태와 결정구조를 가지므로 실온에서의 recoil-free fraction 비는  $Fe_3O_4$ 와 동일한  $f_A/f_B \approx 1.05$ 로 가정한다면 Fe원자가 A-site 또는 B-site를 차지 하는 비율은 Table I의 B-site subspectrum의 상대적 면적(RA)에  $f_A/f_B$ 를 곱한 값과 같아진다.

Fig. 4, 5과 Table I에서,  $0.5 \leq x \leq 0.9$ 의 quadrupole doublet는 Al 첨가량의 증가와 함께 반자성의 Al원자만으로 둘러싸인 Fe원자의 상자성 cluster 생성[10]에 의한 것이다. 이들 doublet의 quadrupole splitting과 isomer shift은 각각 1.40-1.92 mm/s 및 0.64-0.88 mm/s 이므로  $Ge_xFe_{3-x}O_4$  [11]에서 B-site의  $Fe^{2+}$ 에 대한 2.71~2.80 mm/s, 1.11~1.14 mm/s 및  $ZnFe_2O_4$ [12]에서 B-site의  $Fe^{3+}$ 에 대한 0.37 mm/s, 0.39 mm/s와 비교하면, 이들 값은  $Al_xFe_{3-x}O_4(0.5 \leq x \leq 0.9)$ 에서 B-site의  $Fe^{2.5+}$ 에 대한 상자성 cluster에 대응되는 값이다. Quadrupole doublet의 isomer shift가 B-site sextet의 경우보다 큰 이유는 결정장 외에 magnetic interaction의 소멸로 Fe원자에서 3d전자의 재배치에 의한 것으로 생각된다. 또한 quadrupole doublet의 선폭이 상당히 큰 이유는 Ishikawa cluster[10]의 크기분포(B-site에 들어있는 Fe원자의 최인접 A-site의 원자가 모두 Al인 경우는 1분자에 해당되는 상자성 cluster, 차인접 B-

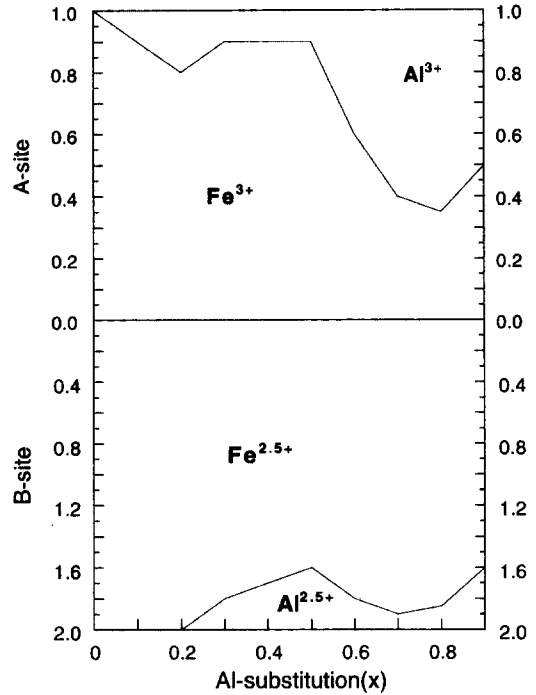


Fig. 6. Cation distribution for  $Al_xFe_{3-x}O_4$ .

site의 원자가 모두 Al인 경우는 6분자에 해당되는 상자성 cluster, ...)에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Table I의 상대적 흡수면적에서 계산한  $Al_xFe_{3-x}O_4$ 의 이온분포를 나타낸 것이다. 이와 같은 이온분포로 B-site에서  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ 사이의 전자 hopping이  $Al_xFe_{3-x}O_4$ 에서도 존재함을 보여주고 있다. B-site  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  사이의 전자 hopping이 사라지는 온도인 Verwey전이온도와 비슷한 유사-Verwey (Verwey-like)전이온도가  $Al_xFe_{3-x}O_4$ 에서도 존재함을 의미한다. Table I의  $x=0.6, 0.7$ 에서 갑작스런 초미세자기장 증가와 Fig. 4의  $x=0.4, 0.5$ 에서 magnetic sextet의 선폭증가는 Fig. 6의 이온분포, B-site에서의 전자 hopping, 및 B-B상호작용이 A-B, A-A 상호작용 보다 크다는 가정으로 설명될 수 있다. B-B상호작용이 A-B, A-A 상호작용 보다 크다는 가정은 산소원자의 위치를 나타내는 u값의 크기에 따라서 B-B 상호작용의 세기가 달라진다는 사실[8]로 설명된다.

### 참고 문헌

[1] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Rev. B **19**, 449 (1979).

- [2] M. I. Klinger and A. A. Samokhvalov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **79**, 9 (1977).
- [3] G. A. Sawatzky, J. M. D. Coey, and A. H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **40**, 1402 (1969).
- [4] C. M. Yagnik and H. B. Mathur, *J. Phys. C* **1**, 469 (1968).
- [5] W. L. Roth, *J. Phys. Radium* **25**, 507 (1964).
- [6] M. Rosenberg, P. Deppe, H. U. Janssen, V. A. M. Brabers, F. S. Li, and S. Dey, *J. Magn. Magn. Mater.* **57**, 3740 (1985).
- [7] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. London* **57**, 160 (1945).
- [8] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, and E. Lopatin, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- [9] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **183**, 383 (1969).
- [10] Y. Ishikawa, *J. Appl. Phys.* **35**, 1054 (1964); *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1877 (1962).
- [11] Choong Sub Lee and Weon Gil Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **21**, 184 (1988).
- [12] C. S. Lee, C. Y. Lee, C. S. Kim, and S. H. Ji, *J. Korean Mag. Soc.* **3**, 18(1993).

## A Mössbauer Study on Al-Ferrite

**Choong-Sub Lee, Han-Sik Joo and Chan-Young Lee**

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

**Jung-Chul Sur**

*Department of Physics, Wonkwang University Iksan 570-749, Korea*

(Received 8 June 1998, in final form 21 August 1998)

We have studied  $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  produced by direct composition method using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The cation distribution for  $\text{Al}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  was determined by the ratio of sub-spectra absorption area. The charge state of Fe atoms in octahedral site(B-site) is  $\text{Fe}^{2.5+}$  based on electron hopping,  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})$  without dependency of substituted Al amounts.