

Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ 페라이트계의 Mössbauer 스펙트럼 연구

백승도*

강남대학교 교양학부

(2001년 1월 29일 받음, 2001년 2월 14일 최종수정본 받음)

Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ 페라이트계에 대한 XRD와 Mössbauer 스펙트럼을 측정 분석하였다. Al³⁺이온의 치환량 x 가 증가할수록 격자상수는 작아지고, x 값이 0, 0.3, 0.6인 시료에서는 두 site의 Fe³⁺이온에 의한 두 개의 6선 흡수선이 나타났고, x 가 0.9, 1.2인 시료에서는 6선 흡수선외에 열에 의한 전자적 완화현상에 기인한 2선 흡수선이 공존하였으며, x 가 1.5인 시료는 2선 흡수선만 나타났다. 공명흡수면적으로 계산된 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ 페라이트계의 금속 양이온 분포식은 (Li_{1-a}⁺Fe_a³⁺) [Li_{a-0.5}⁺Al_x³⁺Fe_{2.5-a-x}³⁺]O₂⁻⁴으로 나타낼 수 있었고, 시료내의 Al³⁺의 증가는 B-site의 Fe³⁺-O²⁻ 결합거리를 증가시켜 공유 결합성을 약화시키는 것으로 확인되었으며, Al³⁺의 증가에 따라 B-site의 Fe³⁺이온의 수가 감소하여 A-B 초 교환 상호작용이 약화되는 것을 알 수 있었다.

I. 서 론

일반적으로 스피넬형 페라이트는 금속 양이온들의 site 분포도에 따라 전기특성이나 자기특성의 뚜렷한 변화를 나타내고, 이에 대한 연구는 페라이트 재료의 특성을 개량하는 측면에서 매우 중요하다. 특히 Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄의 기본 조성식을 갖는 Li 페라이트는 스피넬형으로써 일반적으로 microwave-device와 memory-core 응용물질로 사용되는 재료로 잘 알려져 있으며, Li 페라이트의 금속 양이온의 치환에 따른 물성연구가 많이 이루어져 왔다[1-3].

Li 페라이트의 경우 치환이 가능한 금속원소로서 2가, 3가 및 4가의 금속 양이온이 많이 사용되고 있으며, 특히 Li-Zn, Li-Ti 페라이트에 관한 연구가 집중적으로 이루어져 극초단파용 소자 재료로서의 가치가 충분히 입증되었으며, 최근에는 Li 페라이트에 다양한 종류의 치환원소가 사용되고 이에 대한 연구가 활발하다[4-9]. 특히 3가 금속 원소의 하나인 Al³⁺이온은 이미 스피넬형 페라이트에 치환 물질로 사용되어 이에 대한 연구가 많이 이루어져 왔고, 기존의 결과에 따르면 스피넬형 페라이트에 치환된 Al³⁺ 이온은 B-site에 자리잡게 되는 것으로 알려져 있다.

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄의 Fe³⁺이온을 Al³⁺이온으로 치환시킨 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ 페라이트계의 경우 x 가 0인 Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄는 역스피넬형으로서 준강자성을 띠며 0.5Li⁺이온은 B-site를 1Fe³⁺이온은 A-site, 1.5Fe³⁺이온은 B-site를 차지하는 것으로 알려져 있다. 따라서 x 값의 증가에 따라 치환된 Al³⁺이온이 B-site를 차지하게 되어 x 가 1.5가 되면 시료내의 Fe³⁺이온은 A-site에만 존재하게 될 것이다.

본 연구에서는 x 값이 0-1.5 범위의 시료를 만들어 사용하였으며, 이 시료의 Mössbauer 스펙트럼은 x 가 1.5이하인 시료에서는 두 site의 Fe³⁺ 이온에 의한 공명흡수선이 나타날 것이고, x 가 1.5인 시료는 A-site의 Fe³⁺이온에 의한 공명흡수선만 나타날 것으로 예상할 수 있다. 이에 본 논문에서는 고상반응법으로 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄($x=0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5$)계를 합성하여 Al³⁺이온의 치환에 따른 XRD와 Mössbauer 스펙트럼을 측정 분석하였다.

II. 실험

시료는 조성식이 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄이 되는 계로서 x 값이 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5인 6개의 시료를 사용하였다. 시료를 만들기 위해 사용한 시약은 순도 99.9%의 LiCO₃, Fe₂O₃, Al₂O₃으로써 조성식에 맞는 양을 혼합한 후 고상 반응법으로 합성하였다. 합성과정은 먼저 조성에 맞게 고루 혼합한 시약을 약 900 °C에서 12시간동안 하소하여 발생되는 CO₂를 충분히 제거한 후 다시 고운 분말로 만들어 원판형으로 압축 성형하여 1200 °C로 12시간동안 소결하였다. 소결이 끝난 시료를 전기로 속에서 로와 함께 자연 냉각 시킨 후 분말로 만들어 XRD와 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

측정에 사용한 X-ray 회절선 장치는 Rigaku 사의 Rint 2200 형이고, X선원은 파장이 1.5418 Å인 CuK α 선이었으며, 측정범위는 2 θ 를 0°~80°로 하였다. Mössbauer 분광장치는 Austin Science Associate사의 등가속도형으로써, γ 선원은 rhodium matrix에 확산시킨 10mCi의

Co^{57} 이다. γ 선원의 도플러 속도는 α -Fe에 대한 상대속도로 마이켈슨 간섭계를 이용한 속도 측정장치로 측정하였고, 측정시 γ 선원과 검출기 사이는 100 mm를, 도플러 속도는 ± 10 mm/s범위를 유지하였다. Mössbauer 스펙트럼의 온도 특성을 측정하기 위해서 저온 영역에서는 저온용 dewar와 자동온도 측정 장치를 사용하였고, 고온 영역에서는 Mössbauer 스펙트럼 측정용 소형 진공로와 온도 조절 장치를 사용하였다. 모든 측정에서 시료의 동질성을 유지하기 위해서 분말형 시료를 BN 분말과 혼합하여 원판형으로 압축 성형하여 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시료의 X-ray 회절선을 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 시료가 스피넬 단일상으로만 형성되었음을 알 수 있다. 이 회절선에 대해 Nelson-Relay 법을 사용하여 시료의 격자상수를 계산한 결과 8.29~7.93 Å범위의 값을 가지며 Fig. 2와 같이 시료내의 Fe^{3+} 이온이 Al^{3+} 으로 치환되는 양(x 값)이 증가함에 따라 격자상수가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 Fe^{3+} (0.64 Å)이온보다 치환되는 Al^{3+} (0.54 Å)이온의 크기가 작기 때문이며, 이러한 격자상수의 변화는 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 가 Vergard의 법칙을 잘 따른다는 것을 알 수 있다.

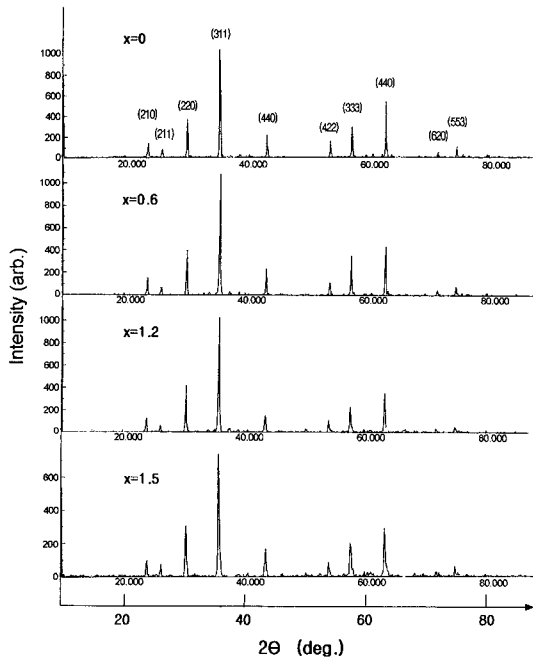


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ system at RT.

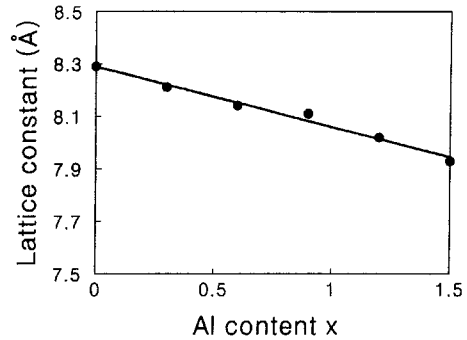


Fig. 2. Lattice constant as a function of Al content x .

Fig. 3은 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸 것으로서 x 값이 0, 0.3, 0.6인 시료에서는 6선 흡수선만 나타나고, x 값이 0.9인 시료에서는 6선 흡수선외에 중앙에 상자성에 의한 2선 흡수선이 나타나기 시작하여 x 값이 1.2인 시료에서 2선 흡수선이 뚜렷이 증가한 후 x 값이

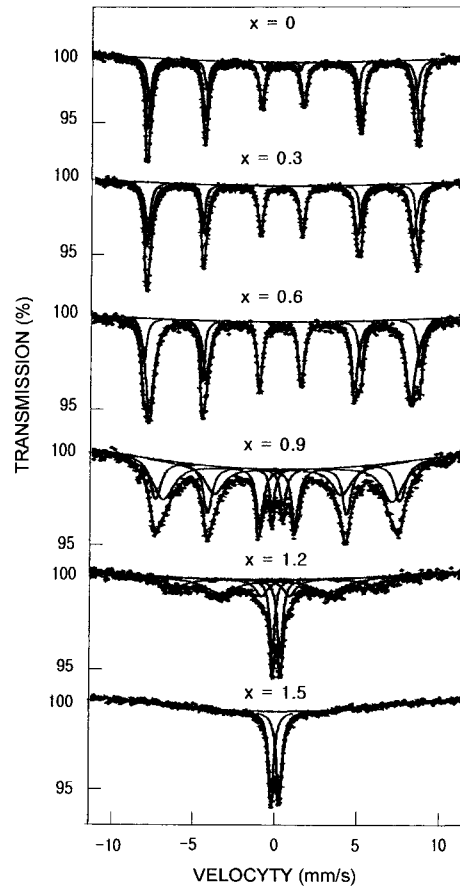


Fig. 3. Mössbauer spectra of the $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ system at RT.

1.5인 시료에서는 6선 흡수선은 사라지고 2선 흡수선만 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 보이는 6선 흡수선은 Li 스피넬 페라이트의 격자내에 존재하는 A와 B site의 Fe³⁺ 이온의 자기 2중극자 상호작용에 따른 Zeeman 분열에 의한 흡수선으로써, x = 0인 시료의 경우는 전형적인 Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄의 흡수선 형태를 보이고 있다. 그리고 x값의 증가에 따라 나타나는 중앙의 2선 흡수선은 mixed 스피넬 페라이트에서 많이 관찰되는 현상으로써, 본 실험에서는 그 근원을 확인하기 위해 2선 흡수선이 나타나고 있는 x값이 0.9인 시료에 대해 온도 실험을 수행하여 Fig. 4와 같은 온도 의존성의 공명 흡수선을 확인 할 수 있었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 중앙의 2선 흡수선은 온도에 따른 변화를 보이고 있으며, 여기서 온도가 점차 높아짐에 따라 6선 흡수선의 선폭이 넓어지고, 흡수선의 강도가 약화되는 반면 상대적으로 2선 흡수선이 커지는 것을 확인 할 수 있었고, 또한 실온에서 측정된(Fig. 3) 바 와 같이 Al³⁺이온의 증가에 따른 2선 흡수선의 증가는 6선 흡수선의 선폭의 증가와 강도의 감소를 수반한다는 점을 고려하면, Al³⁺의 치환에 의해 나타나는 중앙의 2선 흡수선의 근원은 열에 의한 시료의 자기 전이 과정에서 발생하는 전자의 스핀-스핀완화, 또는 스핀-격자완화에 의한 것으로 판단된다.

실온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼을 두 개의 6선 흡수선과 한 개의 2선 흡수선으로 Lorentzian선형에 따라 최소 지승법으로 계산하였으며, 6선 흡수선에 대한 이성질체 이동치(I.S.), 이중극자 분열치(Q.S.), 미세자기장(H_{hf}), 두 site의 공명흡수면적비(AB/AA)를 구하여 Table I에 실었다.

Li 페라이트의 Fe³⁺이온은 A-site와 B-site에 분산되어 있고, Li⁺와 Al³⁺이온은 B-site를 차지하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 인위적으로 두site에 의한 공명 흡수면적의 비율을 제한하지 않고 fitting하였으며, 그 결과 두 site의 공명흡수면적의 비율은 Fig. 5에서 보인 바와 같이

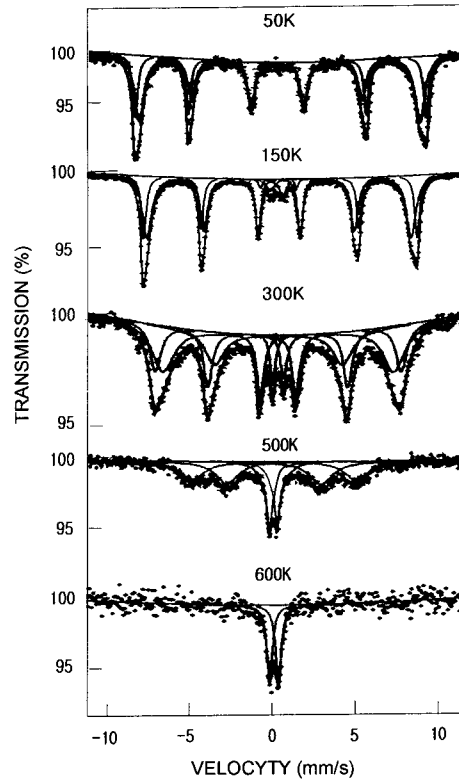


Fig. 4. Mössbauer spectra of the Li_{0.5}Fe_{1.6}Al_{0.9}O₄ at various temperature.

시료의 조성식에 따른 비율과 거의 일치하고 있다. 이 비율에 따라 Fe³⁺이온의 site분포도를 나타내면

$$\begin{aligned}
 x = 0 & : (0.95\text{Fe})^A [1.55\text{Fe}]^B \\
 x = 0.3 & : (0.98\text{Fe})^A [1.22\text{Fe}]^B \\
 x = 0.6 & : (0.97\text{Fe})^A [0.93\text{Fe}]^B \\
 x = 0.9 & : (0.99\text{Fe})^A [0.61\text{Fe}]^B
 \end{aligned}$$

으로써, A-site의 Fe³⁺이온의 양은 거의 일정한 값을 유지하는 반면 B-site의 경우는 x값의 증가에 따라 뚜렷이 감

Table I. Mössbauer parameters of Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ at RT.

x	sextet						doublet		
	I.S. (mm/s)		Q.S. (mm/s)		H _{hf} (kOe)		Area ratio (AB/AA)	I.S.	Q.S.
	A site	B site	A site	B site	A site	B site			
0	0.21	0.32	0.01	0.02	492.5	505.4	1.64	-	-
0.3	0.19	0.33	-0.02	0.01	478.3	496.6	1.25	-	-
0.6	0.22	0.38	0.01	-0.02	460.3	475.3	0.95	-	-
0.9	0.21	0.40	0.02	0.01	422.6	443.4	0.61	0.23	0.65
1.2	0.20	0.44	-0.03	0.02	398.4	412.5	0.25	0.20	0.63
1.5	-	-	-	-	-	-	-	0.21	0.61

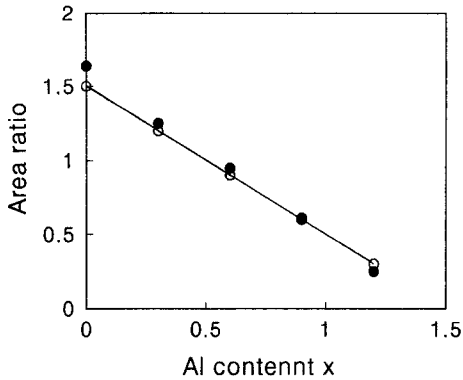
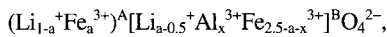


Fig. 5. Area ratio of the B- and A-site as a function of Al content x at RT. (—●— : by experimental data, —○— : by nominal composition).

소하여 Li^+ 와 Al^{3+} 이온이 모두 B-site에 놓인다는 가정하의 금속양이온 분포식과 거의 유사하다. 또한 A-site의 Fe^{3+} 이온이 1보다 작은 것은 Al^{3+} 이온과 Li^+ 이온이 B-site 뿐만 아니라 A-site에도 놓일 수 있다는 점으로 이해될 수 있다($x=1.2$ 인 시료의 경우는 공명 흡수선의 이완 현상으로 인해 정확한 면적이 계산되지 않은 것으로 생각됨). 특히 Li 페라이트에서 Li^+ 이온이 A-site에도 놓일 수 있다는 사실이 많이 밝혀지고 있는 점(6,10)을 고려하면 본 실험에서 사용한 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 의 site 분포식은



으로 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

Table I에서 보는 바와 같이 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 의 사중극자 분열치(Q.S.)는 x 값에 관계없이 매우 작은 값을 가지며, x 값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는 것은 치환된 Al^{3+} 이온이 Fe핵에 작용하는 전기장기울기에는 큰 영향을 끼치지 않기 때문이다.

Fig. 6은 이성질체 이동치(I.S.)의 x 값에 따른 변화를 나타낸 것으로서, A-site의 경우에는 x 값에 따른 뚜렷한 변화를 보이지 않는 반면, B-site의 이성질체 이동치는 x 값의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이성질체 이동치는 Fe핵의 s 전자 밀도와 관계가 있으며, 특히 스피넬 페라이트에서의 이성질체 이동치는 주로 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 의 결합 거리에 따른 s 전자밀도의 변화로 설명되어 각 site의 공유 결합도를 예측할 수 있다[11, 12]. 따라서 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 의 A-site의 Fe^{3+} 양은 거의 일정한 값을 유지하며, 또한 A-site에 놓이는 소량의 Li^+ 이온의 크기는 0.68 \AA 으로써 Fe^{3+} 이온의 크기와 거의 같기 때문에 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 의 결합거리

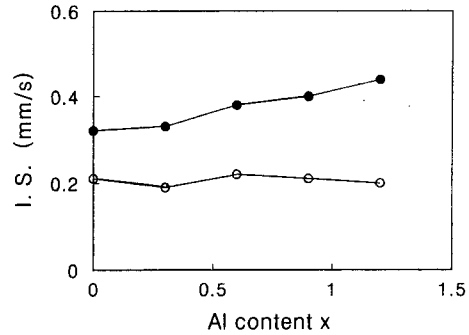


Fig. 6. I.S. as a function of Al content x at RT. (—●— : B-site, —○— : A-site).

에 뚜렷한 변화를 주지 않는 반면, B-site의 경우에는 치환된 Al^{3+} 이온의 크기가 Fe^{3+} 이온에 비해 작기 때문에 Al^{3+} 을 중심으로 한 팔면체구조가 수축되어 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 의 결합 거리를 증가시킴으로써 이성질체 이동치가 증가하게 되며, 이것으로부터 B-site의 공유결합성이 점점 약화되는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 6선 흡수선에서 계산된 두 site의 미세 자기장 (H_{hf})의 세기를 x 값에 따라 나타낸 것으로서 B-site와 A-site 모두 x 값의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. Néel의 분자장 모형[13]에 따르면 스피넬형 물질에서 A-B 초 교환 상호작용은 A-A나 B-B상호작용에 비해 우세하여, 물질의 자기장은 주로 A-B 초 교환 상호작용에 의해 결정되게 된다[14]. 따라서 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 의 미세 자기장의 변화는 x 값이 증가함에 따라 비 자성 이온인 Al^{3+} 이온은 증가하는 반면 Fe^{3+} 이온은 감소하게 되며, 이에 따른 금속 양이온 분포에 따라 x 값의 증가는 $\text{Fe}^{3+}\text{A-}$

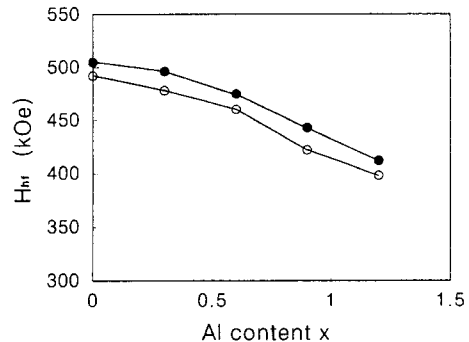


Fig. 7. H_{hf} as a function of Al content x at RT. (—●— : B-site, —○— : A-site).

O²⁻-Fe³⁺B 결합에 기여하는 B-site의 Fe³⁺이온을 감소시켜 A-B 초 교환 상호작용을 약화시키기 때문이다. 또한 A-B 초 교환 상호작용의 약화는 시료의 자기 전이온도를 낮추는 역할을 하며, 이것은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 x = 0.9인 시료의 자기 전이 온도는 500~600 K 사이에 존재하여 순수한 Li 페라이트의 943 K에 비해 매우 낮아진다는 점으로 확인할 수 있다.

IV. 결 론

본 실험에서 고상 반응법으로 합성한 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ 계는 스피넬의 단일상만 존재하였고, 격자상수는 Al³⁺이온(x값)의 증가에 따라 작아진다. 조성비에 따라 상온에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 0 ≤ x ≤ 0.6인 시료는 Zeeman분열에 의한 한쌍의 6선 흡수선을, 0.9 ≤ x ≤ 1.2인 시료는 한쌍의 6선 흡수선과 중앙의 2선 흡수선을, x=1.5인 시료는 2선 흡수선을 보였다. 이때 중앙의 2선 흡수선은 열에 의한 전자적 완화현상의 결과로 생각된다.

Mössbauer 스펙트럼 분석 결과 Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄계의 금속 양이온 분포식은 (Li_{1-a}⁺Fe_a³⁺)^A[Li_{a-0.5}⁺Al_x³⁺Fe_{2.5-a-x}³⁺]^BO₄²⁻으로 나타낼 수 있으며, 시료내의 Al³⁺의 증가는 A-site의 Fe³⁺-O²⁻결합에는 큰 영향을 주지 않는 반면, B-site의 Fe³⁺-O²⁻ 결합거리를 증가시켜 공유 결합성을 약화시키는 것으로 확인되었으며, Al³⁺의 증가에 따라 B-site의 Fe³⁺이온의 수가 감소하여 A-B 초교환 상호작용이 약화되는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 강남대학교 연구비 지원에 의해 작성되었음.

참 고 문 헌

- [1] N. K. Gill and R.K. Puri, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 396 (1985).
- [2] P. V. Reddy, M. B. Reddy, V. N. Muley and Y. V. Ramana, J. Mater. Sci. Lett., **7**, 1243(1988).
- [3] A. Ashfaq, J. Mater. Sci., **27**, 4120(1992).
- [4] N. Rezlescu and E. Rezlescu, Phys. Stat. Sol.(a), **147**, 553(1995).
- [5] S. S. Bellad, S. C. Watawe and B. K. Chougule, J. Magn. Magn. Mater., **195**, 57(1999).
- [6] S. A. Mazen, A.H. Wafik and S.F. Mansour, Phys. Stat. Sol.(a), **155**, 199(1996).
- [7] S. A. Mazen and H. M. Zaki, J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, 609(1995).
- [8] M. V. Kuznetsov, Q. A. Pankhurst and I. P. Parkin, J. Phys. D:Appl. Phys., **31**, 2886(1998).
- [9] A. M. Shaikh, S. S. Bellad and B.K. Chougule, J. Magn. Magn. Mater., **195**, 384(1999).
- [10] R. Laishram, S. Phanjobam, H. N. K. Sarma and C. Prakash, J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, 2151(1999).
- [11] A. Hudson and H. J. Whitfield, Mol. Phys., **12**, 165(1967).
- [12] P. Muthukumarasamy, T. Nagrajan, and A. Narayanasamy, Phys. Stat. Sol.(a), **64**, 747(1981).
- [13] L. Néel, Ann. Phys. **3**, 137(1948).
- [14] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Rev. **B19**, 499(1979).

A Study on Mössbauer Spectra of the Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ Ferrite System

Seung Do Baek*

Kang Nam University, Yong In, 449-702, Korea

(Received 29 January 2001, in final form 14 February 2001)

The Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Al_xO₄ systems (x = 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5) were investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The structures of all the samples is cubic spinel type and lattice constant decrease with increasing Al content x. The Mössbauer spectra reveal two sextet for 0 ≤ x ≤ 0.6, two sextet and a doublet for 0.9 ≤ x ≤ 1.2, and a doublet for x=1.5. The cation distribution of the samples is (Li_{1-a}⁺Fe_a³⁺)^A[Li_{a-0.5}⁺Al_x³⁺Fe_{2.5-a-x}³⁺]^BO₄²⁻ and substituted Al³⁺ ions decrease the covalency of Fe³⁺-O²⁻ bond in B-sites and A-B super-exchange interactions.