

## Silicate 유리의 Mössbauer 분광학적 연구

홍치유\* · 백승도\* · 문찬호\* · 홍성락\*\* · 최달하\*\*\*

\*동국대학교 물리학과, \*\*제주대학교 물리학과, \*\*\*한림대학 물리학과

**요약** :  $10\text{NiO}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-30\text{Na}_2\text{O}-50\text{SiO}_2$  유리에 대한 Mössbauer 분광학적인 연구를 저온실험과 유리의 열처리효과에 대해 수행하였다 center shift 와 quadrupole splitting 및 공명흡수 면적은 저온으로 갈수록 증가하였으며, 유리의 Debye 및 Einstein 온도는 각각 450K 와 352K 이었다. 열처리온도가 증가함에 따라 I. S. 와 Q. S. 는 감소하였으며, 특히 710°C 이상에서 열처리한 시료는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 에 의한 magnetic hyperfine splitting 이 관찰되었다.

## Mössbauer Spectroscopic Studies of Silicate Glass

C. Y. Hong\*, S. D. Baek\*, C. H. Moon\* , S. R. Hong\*\*, D. H. Choi\*\*\*

\*Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100, Korea.

\*\*Department of Physics, Jeju University, Jeju 590, Korea.

\*\*\*Department of Physics, Hallym College, Chunchon 200, Korea.

### ABSTRACT

Using the  $10\text{NiO}-10\text{Fe}_2\text{O}_3-30\text{Na}_2\text{O}-50\text{SiO}_2$  glass, we investigated the Mössbauer parameters of quenched glass and heat-treated glasses. The Debye and Einstein temperature of the quenched glass were determined by the center shift and the kinetic temperature.

According to the X-ray diffraction patterns,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  was precipitated in the glass by heat treatment. Both the isomer shift and quadrupole splitting were decreased as the heat treatment temperature increased. The glasses, heat-treated above 710°C, showed magnetic hyperfine splitting for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

### I . 서 론

Fe ion 을 함유한 산화물유리에 대한 Mössbauer 분광학적 연구는 그유리의 자기적 성질이나 Fe ion 의 상태 및 구조를 밝히는데 많은 자료를 제공한다.<sup>1-3)</sup> 이러한 유리에 관한 Mössbauer 분광학적 연구는 C.R. Kurkjian 등<sup>4)</sup>이 유리내에 존재하는  $\text{Fe}^{+3}$  ion 의

coordination 에 대한 연구결과가 발표된 후 활발히 진행되어 왔으며, 각 parameter 의 온도의존성도 연구되어 왔다.<sup>5,6)</sup> 또한 S. S. Sekhon 등<sup>7)</sup>은  $B_2O_3$  유리내의  $Fe_2O_3$  결정체의 형성에 대한 Mössbauer 효과를 발표한 바 있으며, D. W. Collin 등<sup>8)</sup>이 유리내에 형성되는  $NaFeO_2$  결정체의 자기적 특성을 그리고 K. Hirao 등<sup>9)</sup>이 silicate 유리의 결정화에 따른 Mössbauer parameter 의 변화를 연구한 바 있다.

본연구에서는  $10NiO-10Fe_2O_3-30Na_2O-50SiO_2$  유리에 대한 저온실험을 통하여 center shift 와 quadrupole splitting 및 공명흡수면적의 온도의존성을 조사하였으며, 특히 R. L. Collins 등<sup>10)</sup>이 제시한 center shift 와 kinetic 온도의 관계를 이용하여 이유리의 Debye 및 Einstein 온도를 결정하였다. 또한 열처리에 의해 유리내에  $NiFe_2O_4$  결정체가 형성됨에 따른 isomer shift 와 quadrupole splitting 및 magnetic hyperfine splitting 을 조사하였다.

## II. 시료 및 실험

### 1. 시료

Reagent grade 의  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $SiO_2$  분말을 10%, 10%, 30%, 50%의 몰비로 ball mill 을 사용하여 잘 혼합한 후 자기도가니에 넣어 약  $700^\circ C$ 에서  $CO_2$  기체를 완전히 제거한 후  $1,200^\circ C$ 에서 2 시간 동안 용융시켜 구리판에 부어 quenching 시켰다. 제작한 유리를  $530^\circ C \sim 750^\circ C$  사이의 몇가지 온도에서 5 시간 동안 열처리한 후 로와 함께 서서히 상온까지 냉각시켰다.

Mössbauer 분광실험을 하기 위하여 위의 유리들을 고운분말로 만들어 약 200mg 을 직경 20mm 인 환형 sample holder 에 고르게 분포시켜 흡수체로 사용하였다.

### 2. 실험

제작된 시료의 유리상태의 여부와 열처리한 시료의 상태를 파장이  $1.5418\text{Å}$  인  $Cu K_\alpha$  선을 사용한 Philips 사의 X-ray diffractometer 를 사용하여 조사하였으며, Mössbauer spectrometer 는 Austin 사의 등가속도형 drive system 으로 Motorola 6800 computer 로 제어하도록 되어있고,  $\gamma$  선원으로는 rhodium 에 dope 시킨  $5\text{ mCi } Co^{57}$  을 사용하였다. 또한 저온장치로는 helium compressor 를 사용하였으며, digital temperature controller (Air products, APD-F) 를 사용하여  $\pm 1\text{ K}$  범위내에서 온도를 유지하였다. 측정후 Motorola 6800 computer 에 누적된 측정값을 실험실에서 고안하여 부착시킨 apple II computer 로 이송하여 분석하였다.

## III. 결과 및 논의

### 1. X-ray 회절 pattern

X-ray 회절실험으로 제작된 시료가 유리임을 알 수 있었으며, 열처리한 시료에 대한 X-ray 회절 pattern 을 Fig. 1 에 실었다. 열처리한 시료내에 결정체가 형성됨을 알 수 있었으며, 그 결정체가  $NiFe_2O_4$  임을 알았다. 또한 Scherrer 의 공식

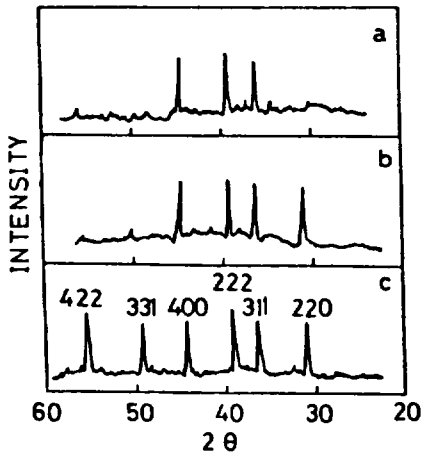


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in the some heat-treated specimens (a,b and c are heat-treated specimens at 680°C, 710°C and 750°C respectively).

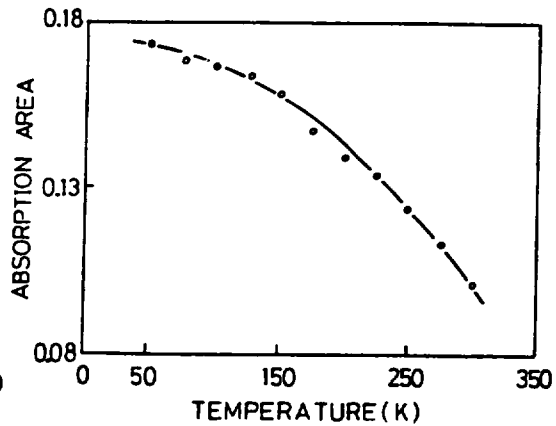


Fig. 2 Temperature dependence of resonance absorption area.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \dots\dots\dots(1)$$

을 사용하여 유리내에 형성된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정입자의 크기를 (311)면에 수직인 방향에 대해 결정하였으며, 그 값은 680°C, 710°C 및 750°C에서 열처리한 시료에 대해 각각 110Å, 145 Å, 167Å 정도임을 알았다.

2. 온도에 따른 Mössbauer parametrs

상온에서 50K 까지 조사한 Mössbauer spectrum 은 모두 quadrupole splitting 에 의한 doublet 로 나타났으며 quadrupole splitting 값이 0.87~0.93mm/sec, center shift 값이 0.24~0.32mm/sec 임을 알 수 있었다.

1) 공명흡수면적

Mössbauer spectrum 의 공명흡수면적은 recoil-free fraction f 와 관계가 있고 f 는 열진동변위가 감소함에 따라 증가하므로 공명흡수단면적은 저온으로 갈수록 증가하게 되며 실험결과는 Fig. 2 와 같다.

2) quadrupole splitting

quadrupole splitting 값은 다음과 같이 표현되며,

$$\Delta E = \frac{1}{2} eq^2Q \dots\dots\dots(2)$$

여기서 eq 는 최대전기장 기울기를, Q 는 quadrupole moment 를 나타낸다. 또한 q 값은 3d 가전자에 의한 EFG 기여분 q<sub>val</sub> 와 핵주위의 ligand 에 의한 기여분 q<sub>lat</sub> 로 이루어진다. 그러나 high spin Fe<sup>+3</sup>이온의 경우 전자가 구대칭으로 분포하고 있으므로 q<sub>val</sub> 에 의

한 EFG 는 사라지고  $q_{lat}$  만 EFG 에 영향을 주게된다.  $q_{lat}$  는 다음과 같이 표현되며,

$$q_{lat} = \sum_i Z_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) r_i^{-3} \dots\dots\dots(3)$$

여기서  $Z_i$  는 이온 주위의 전하,  $r_i$  는  $Fe^{57}$ 핵과 이온사이의 거리,  $\theta_i$ 는 EFG 의 한 축과  $r$ 선 방향의 각을 나타낸다. 따라서 저온으로 갈수록  $Fe^{+3}-O^{2-}$  bond 의 거리가 감소함에 따라 quadrupole splitting 이 증가하게 되며 실험결과는 Fig. 3 과 같다.

3) center shift

center shift 는 온도변화의 영향을 받지않는 순수한 isomer shift 와 온도의존성이 큰 second order Doppler shift 의 향으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

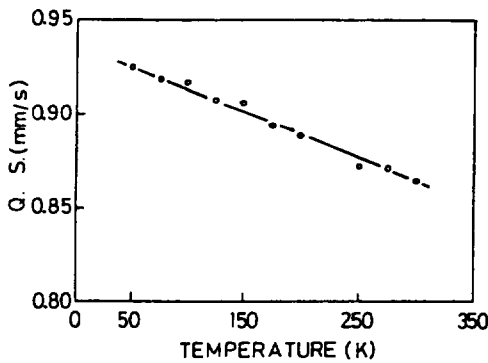


Fig. 3 Temperature dependence of quadrupole splitting.

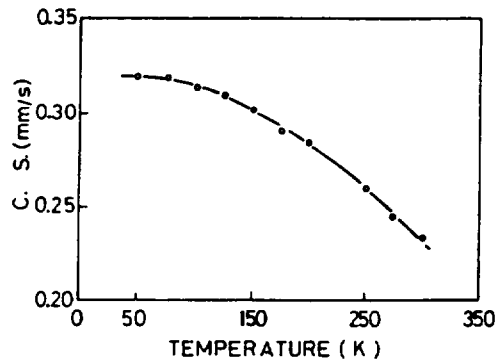


Fig. 4 Temperature dependence of center shift.

$$\delta_{c.s.} = \delta_{i.s.} - \delta_{s.o.D} \dots\dots\dots(4)$$

여기서,  $\delta_{i.s.} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_{ex}^2 - R_{gr}^2) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2)$

$$\delta_{s.o.D} = E_0 \langle v^2 \rangle / 2 c^2$$

이다.

분자운동론에 의하면 고온의 경우  $v^2$  은 온도  $T$  에 비례하므로  $\delta_{c.s.} \propto T$  로 나타낼 수 있으나 저온의 경우 zero-point 운동이 심하게 작용하여 이러한 선형관계가 사라져서 Fig. 4 의 실험결과가 나타나게 된다.

여기서 Mazo 와 Kirkwood<sup>11)</sup>가 제안한 kinetic 온도  $T^*$  를 도입하여 모든 온도영역에 걸쳐  $\delta_{c.s.}$ 가 선형성을 이루도록하여 Debye 온도와 Einstein 온도를 결정할 수 있다.

4) Debye 및 Einstein 온도결정

center shift 와 kinetic 온도를 사용하여 Debye 및 Einstein 온도를 결정하기 위하여 computer fitting 에 사용한 변수는 다음과 같다.

온도의 변화에 따른 center shift 의 변화식은

$$\frac{d \delta_{c.s.}}{dT} = - \frac{C_L}{2 mC} \dots\dots\dots(5)$$

이며, 고체의 격자진동수에 대한 온도계수는

$$\frac{2 \nu}{2 T} = - \frac{\nu C_L}{2 mC^2} \dots\dots\dots(6)$$

로 표현된다.<sup>12)</sup> 고온의 경우  $C_L = 3 R$  이므로  $\partial \nu / \partial T = -2.44 \times 10^{-5} \nu / K$  가 되며 결국

$$\frac{\partial \nu}{\nu} \times 10^{15} = \frac{d \delta_{c.s.}}{C} \times 10^{15} \dots\dots\dots(7)$$

의 관계식을 얻을 수 있으며, 이값을 Y 축으로 하고, 온도를 X 축으로 하여 computer fitting 한 결과는 Fig. 5 와 Fig. 6 이다. 이때 결정된 Debye 온도는 450K 이고 Einstein 온도는 352K 이었다. 특히  $\theta_E / \theta_D = 0.78$ 이며 이값은 이론값  $0.75^{13)}$ 와 거의 유사함을 알 수 있다.

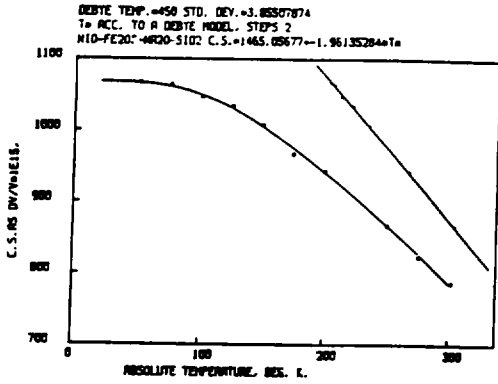


Fig. 5 Center shift vs. T(■) and T\*(●) for determining the Debye temperature(T: absolute temperature, T\*: kinetic temperature).

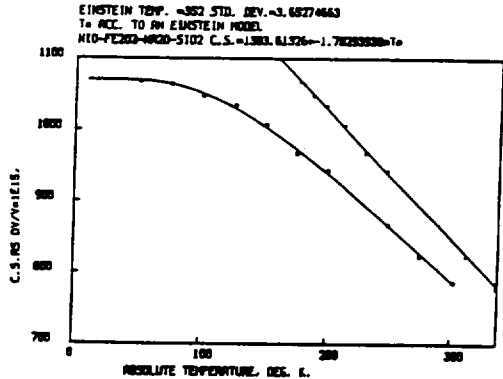


Fig. 6 Center shift vs. T(■) and T\*(●) for determining the Einstein temperature.

### 3. 열처리에 의한 Mössbauer parameters

시료의 열처리에 따른 Mössbauer spectrum 은 Fig. 7 과 같으며, 여기서 680°C 까지 열처리한 시료는 한개의 공명흡수선이 심하게 축소된 doublet 를 나타내고 710°C 와 750°C 에서 열처리한 시료는 magnetic hyperfine splitting 에 의한 6 개와 12개의 공명흡수선이 나타남을 볼 수 있다.

#### 1) isomer shift 와 quadrupole splitting

열처리 온도에 따른 I.S. 와 Q.S. 의 변화는 Fig. 8 과 같으며, I.S. 값이 quenched glass 의 경우 0.24mm/sec 이던 것이 0.11mm/sec 까지 감소함을 볼 수 있다. 이것은 열처리에 의해 유리내부에 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정체가 형성됨에 따라 Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> bond 의 거리가 감소함

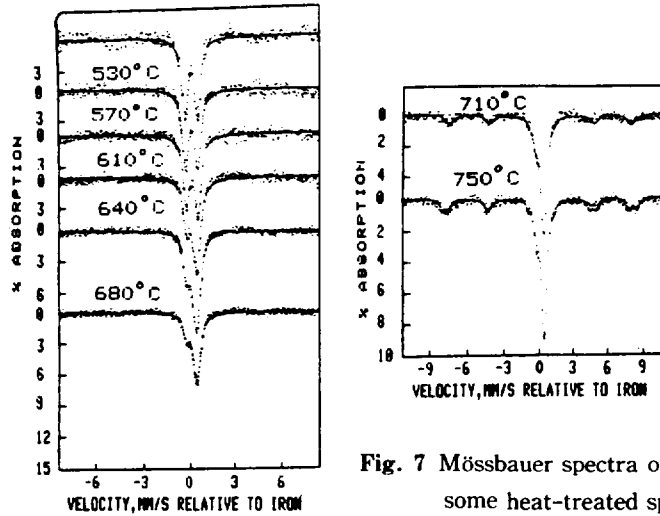


Fig. 7 Mössbauer spectra of quenched and some heat-treated specimens.

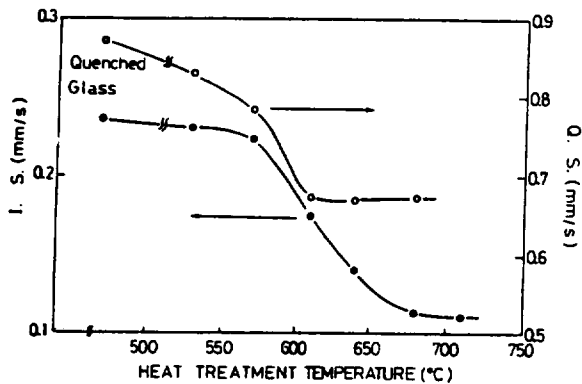


Fig. 8 Isomer shift and quadrupole splitting of quenched and heat-treated specimens.

으로써 산소의 2P 궤도와 Fe의 내부 shell이 중첩되며, 결과적으로  $|\psi(0)|^2$ 의 증가를 가져오기 때문으로 설명된다.<sup>14)</sup>

특히 quenched glass의 I.S. 값으로 부터  $Fe^{3+}$ 이온이 주로 octahedral coordination에 점유되어 있는 것을 알 수 있으며<sup>4)</sup>, 열처리온도가 증가함에 따라 점차 tetrahedral coordination으로 변화되는 것으로 볼 수 있는데, 이것은  $Fe^{3+}-O^{2-}$  bond의 거리가 짧아짐에 따라 coordination number의 변화를 가져오는 것으로 해석할 수 있다.

Coordination의 distortion과 관계가 있는 Q.S. 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 I.S. 값과 비슷한 형태로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Bancroft 등<sup>5)</sup>이 silicate mineral에서 I.S.와 Q.S.가 유사한 형태로 감소하는 것을 발표한 바를 고려하면, I.S.와 Q.S. 사이에는 어떤 관계가 있음을 짐작할 수 있다. 그러나  $Fe^{3+}-O^{2-}$  bond 거리의 변화에 따라 I.S.와 Q.S.가 유사하게 변하는 것은 좀 더 연구해야 할 문제라 생각된다.

## 2) magnetic hyperfine splitting

710°C 이상에서 열처리한 시료는 magnetic hyperfine field에 의해 6개와 12개의 공명

흡수선을 나타내며, 이것은, Küdig 등<sup>16)</sup>이 발표한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자의 크기에 따른 magnetic hyperfine field 에 관한 연구와 T. Yamagase<sup>17)</sup> 등에 의한 BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리의 열처리에 의한 BaO · 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체의 응축에 관한 연구보고와 비교해 보면, 유리내에 형성된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정입자의 크기에 의한 영향으로 설명할 수 있다. 특히 750°C에서 열처리한 시료는 2 쌍의 magnetic hyperfine splitting 으로 볼 수 있는데 이것은 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 octahedral coordination 과 tetrahedral coordinatio이 혼합된 spinel 구조를 갖는다는 점을<sup>8)</sup> 고려하면 쉽게 설명된다. 따라서 710°C에서 열처리한 시료의 내부자장은 454kOe임을 알 수 있고, 750°C에서 시료의 내부자장은 octahedral coordination 에 의한 것이 505kOe, tetrahedral coordination 에 의한 것이 473kOe임을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

10NiO-10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30Na<sub>2</sub>O-50SiO<sub>2</sub> 유리에 대해서 본연구에서 알아낸 결과는 다음과 같다.

- 1) 저온으로 갈수록 center shift, quadrupole splitting 및 공명흡수면적이 증가하였다.
- 2) center shift 와 kinetic 온도의 관계를 사용하여 결정한 시료의 Debye 및 Einstein 온도는 각각 450K, 352K 이었으며,  $\theta_E/\theta_D = 0.78$ 이었다.
- 3) 열처리 온도가 증가함에 따라 유리내에 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정입자가 형성됨을 알 수 있었고 I.S. 값과 Q.S. 값은 감소하였다.
- 4) 710°C 및 750°C에서 열처리한 시료에 형성된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정입자의 크기는 각각 145 Å 및 167Å 이었으며, 내부자장은 710°C에 열처리한 경우 454kOe, 750°C에서 열처리한 경우는 473kOe(tetrahedral) 및 505kOe(octahedral)이었다.

#### 참고문헌

- (1) D.W. Moon et al., Phys. Chem. Glasses. **16**, 91(1975)
- (2) R.R. Bukrey et al., Phys. Rev., **B9**, 1052(1974)
- (3) T. Nishida, T. Shotsuki and Y. Takashima, J. Non-Cryst. Solids. **41**, 161(1980)
- (5) T. Raman and G.N. Rao, J. Non-Cryst. Solids. **29**, 85(1978)
- (6) T. Nishida, T. Hirai and Y Takashima, J. Non-Cryst. Solids. **43**, 221(1981)
- (7) S.S. Sekhon and R. Kamal, J. Appl. Phys., **49**, 3444(1978)
- (8) D.W. Collins and L.N. Mulay, J. Amer. Ceram. Soc., **54**, 69(1971)
- (9) K. Hirao et al., J. Non-Cryst. Solids. **40**, 315(1980)
- (10) R.L. Collins and J.G. Cosgrove, J. Ionrg. Nucl. Chem., **38**, 507(1976)
- (11) R.M. Mazo and J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **28**, 644(1960)
- (12) R.V. Pound and G.A. Rebka, Jr., Phys. Rev. Lett., **4**, 274(1960)
- (13) R.L. Collins and J.G. Cosgrove, **Proceedings of The Nassau Mössbauer Conference** (Nassau community College press, 1977)

- (14) E. Simanek and Z. Stroubek, *Phys. Rev.*, **163**, 275(1967)
- (15) G.M. Bancroft et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **31**, 2219(1967)
- (16) W. Kündig and H. Bömmel, *Phys.*, **142**, 327(1966)
- (17) T. Yanagase et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 361(1983)
- (18) G.A. Sawatzky, F.V.D. Woude and A.H. Morrish, *Phys. Rev.*, **187**, 747(1969)