

Mössbauer 분광학과 이성질체이동, 공명흡수 면적을 이용한 Debye 온도결정

洪 性 樂

Mössbauer Spectroscopy and Determination of Debye Temperature Using Isomer Shift and Resonance Absorption Area.

Hong Sung-rak

Summary

In this study, we have improved the methods determining the Debye temperature. From a fact that the kinetic temperature proposed by Mazo and Kirwood simplify the Mössbauer data we could compute the θ_D using isomer shift variance about low temperature range, 50~300K, and linearizing temperature T_0 of data. Furthermore, we have tried automatic iteration process of log resonance absorption area ratios about $(x^2)/\lambda^2$ to determine the Debye temperature accurately. From each methods, we knew the θ_D of iron foil stands on 476~485 K.

The credible θ_D from Mössbauer data can be determined by the careful measurement and fine computer technique.

序 論

물질속에 있는 철 ion의 전기적 및 자기적 특성에 대한 연구는 학계에서 상당한 흥미를 끌어들였다(Bukrey *et al.*, 1969; Collins and Mulay, 1971; Ryder, 1968). Mössbauer spectroscopy를 이용한 고체의 Debye temperature 결정은 방법에 있어서 많은 기

술적 어려움을 가지고 있다. 일반적으로 온도변화에 따른 물질의 Mössbauer spectrum으로부터 얻어진 parameter를 분석하므로써 고체의 구조적인 정보를 얻게 된다. Debye temperature에 대한 것은 고체에 대하여 중요한 정보를 제공하지만 분석방법이나 실험의 기교에 따라 많은 차이를 가져오게 된다. 본 연구에서는 computer로써 자동 simulation 방법을 개발하여 매우 정확히 Debye temperature를 결정할

수 있도록 시도하였다. Mössbauer 공명흡수 확률 (recoil free fraction) f 는 Debye model에서 θ_D 와 온도 T 의 함수로 다음과 같이 주어진다. (Sano, 1975, 1976; Werthein, 1964)

$$\ln f = \frac{6E_R}{K\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \dots (1)$$

$T \ll \theta_D$ 인 저온 영역에서 (1)식은

$$\log f = -\frac{3E_R}{K\theta_D} \left(1 + \frac{2}{3}\pi^2 \frac{T^2}{\theta_D^2}\right) \dots (2)$$

로 근사되며 T 에 관한 2차 함수 형태이다. 또한 공명 스펙트럼의 peak 면적은 $A(T) = \frac{\pi}{2} n' f(T) \Gamma$, Γ 인 식으로 주어지며 여기서 n' 은 Mössbauer 원자의 농도, f' 은 source의 Lamb-Mössbauer factor, Γ , 는 Mössbauer 원자의 충돌단면적, Γ 는 선폭, $f(T)$ 는 absorber의 Lamb-Mössbauer Factor이다. 임의의 온도 T_0 에 대한 비를 취하므로써 흡수선의 area가 f factor에 비례함을 알 수 있다. 따라서 data를 $A-3T^2$ 함수로 fitting 시키고 계수를 구하여 θ_D 를 결정할 수 있다. 그러나 실제 이와같은 근사식이 사용가능한 저온한계는 Debye temperature를 모르는 고체에서는 알 수 없기 때문에 계산된 Debye temperature의 값에 많은 차이가 생기게 된다. 본 연구결과 50K~300K의 한계에서 얻어진 $A(T)$ 로부터 (2)식으로 계산된 것은 타당한 것으로 한정할 수 없음을 알 수 있었고, 따라서 computer simulation을 (1)식 전체에 대해 행함으로써 정확한 Mössbauer spectra data가 주어질때 θ_D 도 정확히 결정될 수 있음을 알 수 있었다. 그 밖의 결정방법으로는 Mazo와 Kirkwood(Collins and Cosgrove, 1976)가 제시한 kinetic temperature를 이용하여 data를 선형화함으로써 얻어진 T_0 가 $3/8 \theta_D$ 와 정확히 일치한다는 사실로부터 Mössbauer isomer shift를 kinetic temperature $T^* = T_0 \cot h(T_0/T)$ 에 대해 선형화시키는 반복 과정으로부터 고체의 Debye temperature를 결정할 수 있었다. 선형화하는데 요구되는 $T_0 = 181.81K$ 이고 이로부터 계산된 Debye temperature는 484.8K였으며 공명 area로부터 계산된 값은 477K을 얻었다.

測定裝置 및 方法

본 연구를 위하여 Mössbauer spectrum 측정에 사용된 장치는 미국 Austin사의 M6800 Computer로 control되는 spectrometer이며 개략도는 Fig.1과 같다.

실험에 사용된 γ -ray source는 Rh에 Doped된 5mCi ^{57}Co 이며 동가속 전기역학적 drive system에 의해 source의 γ -ray에너지는 Doppler 효과에 의해 $\pm(v/c)E$, 만큼 증감된다.

Drive의 Doppler velocity를 측정하기 위하여 Michelson interferometer가 부착되어 있고 속도변화가 자동적으로 M6800의 CPU에 기록되며, 그 속도에 대응하는 channel에 absorber를 투과하여 counter에 계수된 γ -ray의 전기적 신호가 기록되게 된다. 장시간 누적적으로 기록된 γ -ray 계수율로부터 absorber의 공명흡수 스펙트럼이 얻어진다. 저온에서의 스펙트럼 측정을 위해서 He-disprex(Model IRO2A)를 사용하고 sample은 10^{-5} torr로 항상 유지될 수 있는 expander module내에 위치되며 온도 조절을 위해 automatic temperature controller(Model APD-G)를 사용하였다. 이런 system내에서 온도는 $\pm 1K$ 의 정확도로 조절될 수 있다. 본 연구에 사용된 표준시료는 standard sample 인 30 μ m 두께의 iron foil을 사용하였다.

實驗結果의 分析 및 論議

온도 50K~300K 한계에서 측정된 시료의 Mössbauer spectra는 Fig.2와 같다. 본 연구에서는 검출된 data의 parameter를 얻기위해 computer fitting 과정을 행하는데 있어 가능한 신빙성 있는 area값을 얻기 위해 일반적인(3N by 3N) inverse matrix 계산 program을 사용하지 않고 공명흡수 area의 구축을 행함으로써 $(3N - \frac{N}{2})$ -by $(3N - \frac{N}{2})$ dimension inverse matrix 계산 program을 개발하여 사용하였다.

Fe에 대한 6개의 line에서 $A(I) = A(6-I+1)$ 로 구속하였고, Lorentzian 함수 $W(x)$ 는

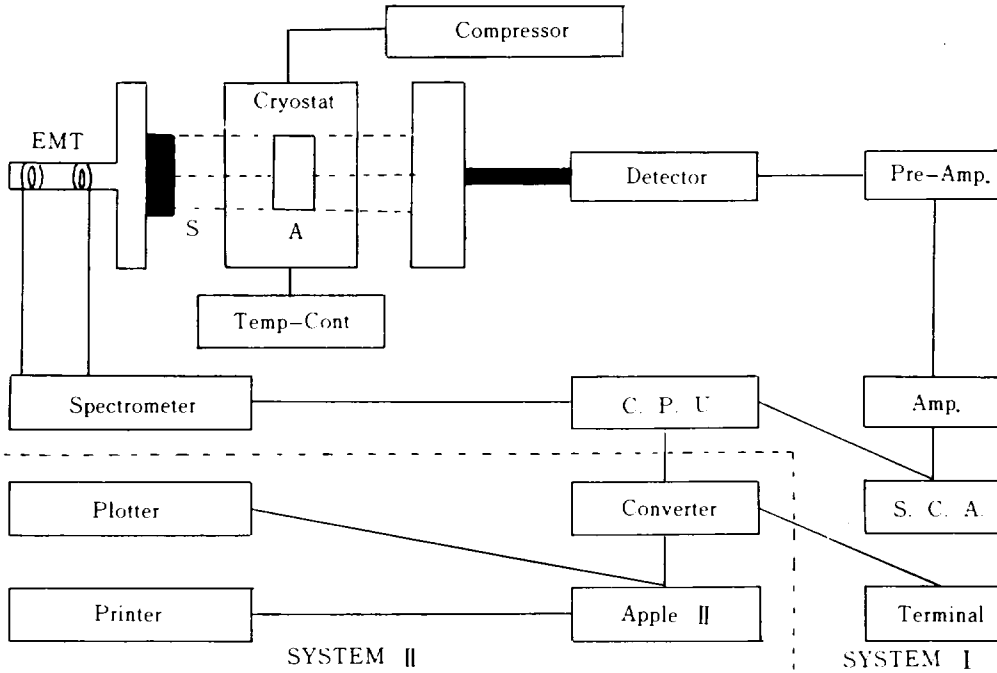


Fig.1. Block diagram of Mössbauer spectrometer

$$W(x) = \sum_{i=1}^N A_i \left[\frac{H_i}{H_i^2 + (x - c_i)^2} + \frac{H_{6-i+1}}{H_{6-i+1}^2 + (x - c_{6-i+1})^2} \right] \dots (3)$$

을 기저함수로 택하였다. Debye temperature 계산을 위해 area는 [mm/s] 차원으로 환산하였다. Fig.2 spectra 내부의 짙은 plotting선은 constraint area fitting과정에서 얻어진 이론 함수를 그려 넣은 것이다.

Table 1.은 온도에 따른 공명흡수 면적이고, data를 $\ln(A(T)/A(49))$ 를 Y축으로 T를 X축으로 하여 plotting 한 graph가 Fig.3, Fig.4이다. Fig.3은 Debye model의 저온 영역에서 $Y=A+BT^2$ 에 대해 data수(온도한계)에 따른 fitting과정에서 나타나는 θ_D 의 차이를 나타내고 있다. 여기서 저온한계 T/θ_D 가 알려지 있지 않기 때문에 모든 결과가 타당한 Debye temperature가 될 수 없음을 알 수 있다. Fig.4는 data 수에 따른 (1)식의 급수전개형인

Table 1. Temperature dependance on resonance absorption area.

TEMP (K)	AREA: A (T)
49	1.60824
75	1.597992
100	1.584447
125	1.568367
150	1.550689
175	1.531943
200	1.512527
225	1.492709
250	1.47267
275	1.452547
303	1.42722

$$\log f = -\frac{6E_R}{K_B\theta_D} \left[\frac{1}{4} + z^{-2} \cdot z_1 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right], \quad z = \frac{\theta_D}{T}$$

..... (4)

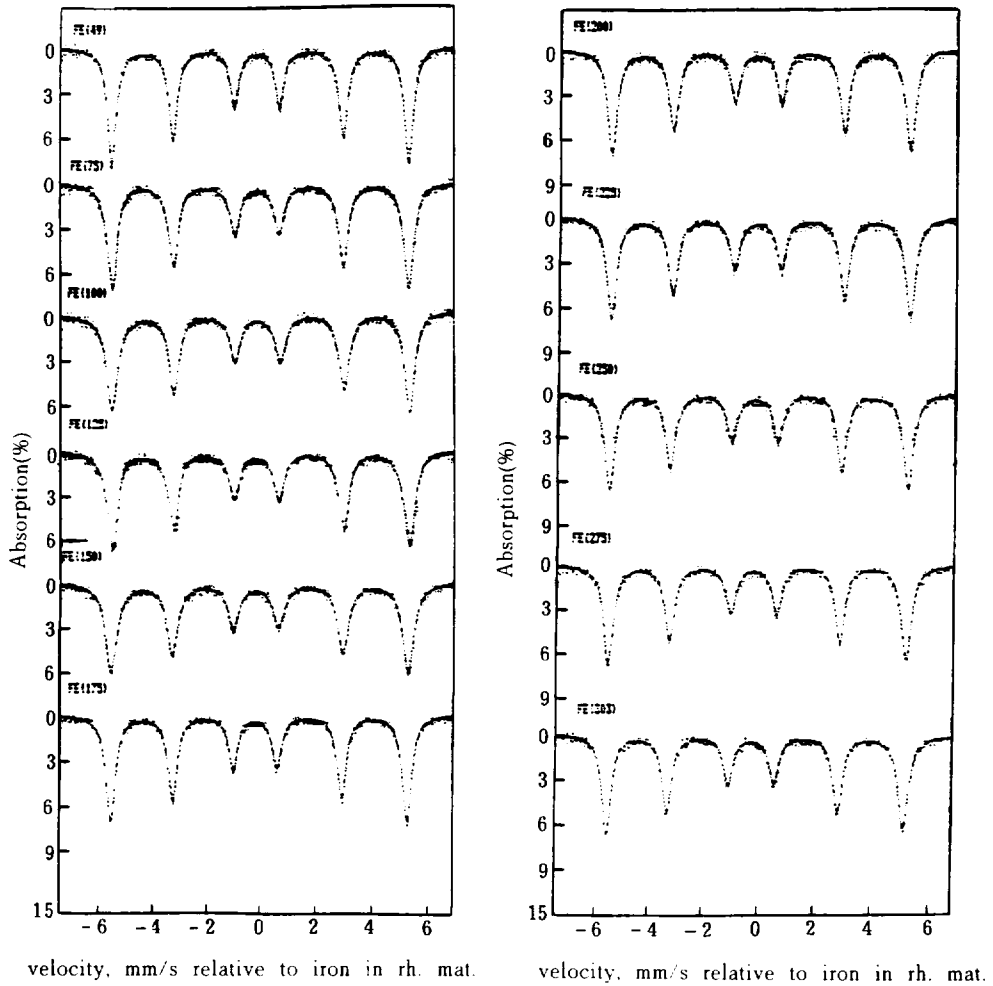


Fig.2. Mössbauer spectrum of Fe at low temperature

여기서

$$\begin{aligned}
 Z_1(z) &= \frac{\theta_D}{T} - \frac{1}{4} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + \frac{1}{36} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \\
 &\quad - \frac{1}{3,600} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^5, \quad T/\theta_D \geq 0.45 \\
 &= \frac{\pi^2}{6} + \frac{\theta_D}{T} \log(1 - e^{-\theta_D/T}) \\
 &\quad - e^{-\theta_D/T} - \left(\frac{1}{2} e^{-\theta_D/T}\right)^2, \quad T/\theta_D \leq 0.59
 \end{aligned}$$

를 사용하여 (2)식으로 fitting된 결과를 iteration program으로 simulation시킨 것이다. 그 결과 최소의 오차를 주는 곡선이 data와 함께 그려져 있으며 명백히 data수(온도영역)에 관계없이 전 영역에서 잘 맞는 결과가 얻어짐을 알 수 있다. 이렇게 하여 Mössbauer spectra의 온도에 따른 resonance absorption area ratio로부터의 결정된 Debye

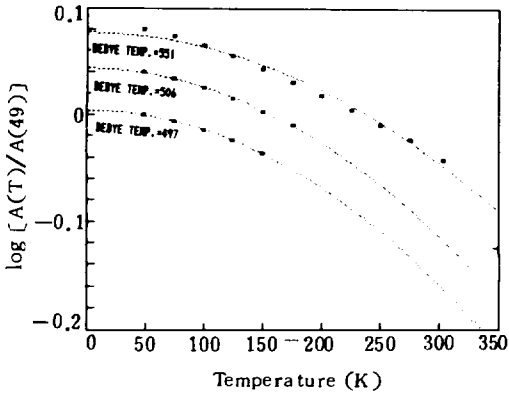


Fig.3. Determinations of θ_D by fitting with $y=A-BT^2$

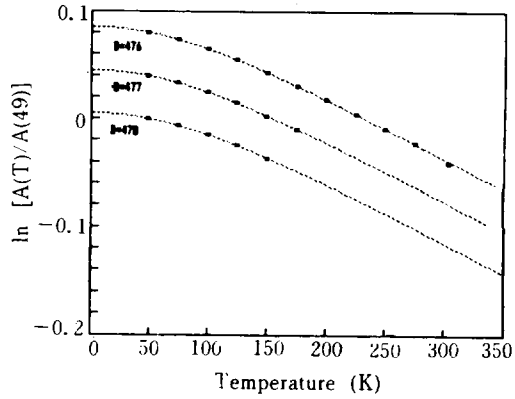


Fig.4. Determination of θ_D by iteration with $y = - \frac{6E_R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + z^{-1} \cdot z_1 \left(- \frac{\theta_D}{T} \right) \right]$

temperature가 478K임을 알 수 있었다.

Fig.5는 $\log f$ 즉 $\log A(T)$ 를 kinetic temperature $T^* = T_0 \cot h(T_0/T)$ 에 대해 선형화된 것을 나타내고 있다. 여기서 T^* 에 대해 선형화된 $\log A$ 는 $y = -4.05979087 - 5.92078825 \times 10^{-4} T^*$ 의 함수로 fitting되었다. 그림에서 사각형(□) plot는 T에

대한 $\log A(T)$ 를, 선형(1) plot는 T^* 에 대한 $\log A(T)$ 를 나타내고 있다.

여기서 선형화에 요구되는 T_0 는 118.198094이고 표준편차 6.5×10^{-4} 으로 선형화 되었다.

Table 2.에서 T는 절대온도 U(N)은 kinetic temperature T^* , Q(N)는 $\log A(T)$ 에 대한 것이다.

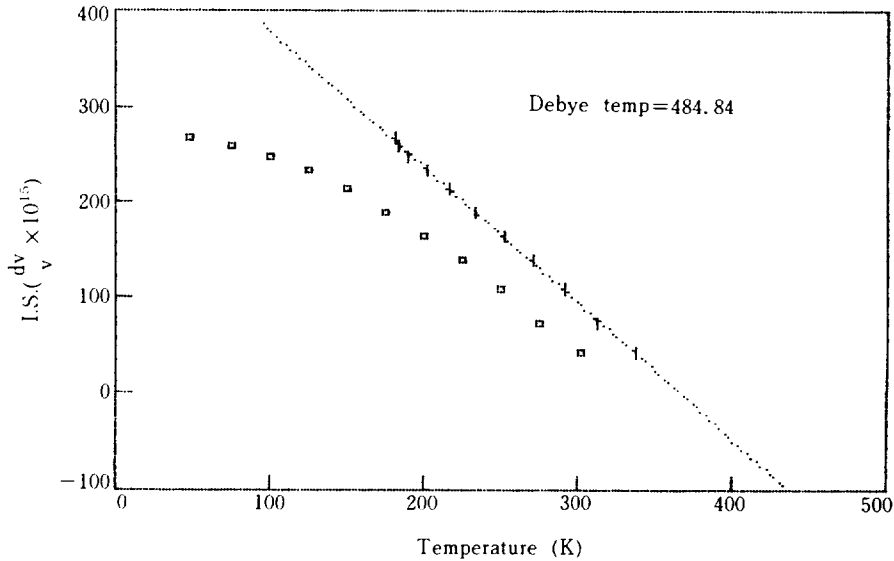


Fig.5. Kinetic temperature dependence on $\log A(T)$

Table 2. Absolute temperature T, kinetic temperature U(N), and log A(T)=Q(N)

SAMPLE NAME IS:::FE
 EINSTEIN MODEL :T0=118.198094
 DV/V*1E15=-4.05979087+-5.92078825E-04*T*
 EINSTEIN TEMP TE=236.396188
 STD.DEV=6.51245623E-04

T	U(N)	Q(N)
49	120.112028	-4.13002978
75	128.760174	-4.13642172
100	142.738353	-4.14493221
125	160.20829	-4.15513524
150	179.832601	-4.16647084
175	200.835345	-4.17863332
200	222.759901	-4.19138843
225	245.326418	-4.2045776
250	268.355906	-4.21809039
275	291.729333	-4.23185162
303	318.215711	-4.24944169

Y-RANGE:::-4.3 -4 .05
 T-RANGE:::*0 350 50

Mössbauer fraction은 $\ln f = -\langle x^2 \rangle / \lambda^2$ 에 의해 결정되며 $\langle x^2 \rangle$ 에는 zero point motion과 열운동이 포함되어있다. fitting 함수인 직선의 $T^*=0$ 에 대한 외삽은 $\langle x^2 \rangle = 0$ 를 나타내고 있으며, 그 점에서 $f=1$, $\log f=0$ 가 된다. 즉 $\log A$ 의 scale을 y축과의 교점으로 이동시키면 scale은 곧 $\log f$ 에 대한 것이 된다.

isomer shift에는 chemical 및 2nd order Doppler shift가 포함되어 있고 2nd order Doppler shift는 속도의 제곱평균인 $\langle x^2 \rangle$ 에 관계된다. 높은 온도에서 에너지는

$$\frac{3}{2}m\langle x^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

로 고려될 수 있다. 낮은온도에서 zero point motion 에너지의 존재를 고려하여 zero point energy를

포함하는 온도 T^* 를 정의함으로써 isomer shift를 선형화할 수 있다. Einstein solid에서 진동하는 모든 일차원 진동자의 에너지 E_n 은

$E_n = (n + \frac{1}{2})E = KT_0 \cot h(T_0/T)$ 로 주어지며, Virial정리(Collins and Cosgrove, 1976)에 따라

$$\begin{aligned} \langle K \cdot E \rangle &= \langle P \cdot E \rangle = \frac{1}{2}KT_0 \cot h(T_0/T) \\ &= \frac{1}{2}KT^*, \quad T^* = T_0 \cot h(T_0/T) \end{aligned}$$

가 된다. 원자의 진동에서 운동에너지는 $\langle K \cdot E \rangle = \frac{1}{2}m\langle \dot{x}^2 \rangle$ 이므로

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{k}{m}T^*$$

로 주어진다. 따라서 온도 종속형 isomer shift는

$$\begin{aligned} I.S. &= -\frac{\langle \dot{x}^2 \rangle + \langle \dot{y}^2 \rangle + \langle \dot{z}^2 \rangle}{2C} \\ &= \frac{3}{2} \frac{k}{mc} T^* \\ &= \frac{3kT_0}{2mc} \cot h(T_0/T) \end{aligned}$$

와 같이 주어지고 T^* 에 대한 isomer shift의 기울기는 $\frac{1}{C} \frac{dI.S.}{dT^*} = \frac{3k}{2mc^2} = 2.41 \times 10^{-15}$ 이다. 따라서

$$\frac{I.S.(mm)}{C} \times 10^{15} = \frac{I.S.}{0.0002998} = A + BT^* \text{인 관계가 된다.}$$

Debye solid에서 에너지 관계는

$$U = \int d\omega D(\omega)n(\omega)d\omega$$

로 주어진다. 여기에 zero point energy $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 를 더 추가하고 정리하면

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\omega_m} \frac{9N\omega^2}{\omega_m^3} \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right] d\omega \\ &= 9RT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \frac{9}{8}R\theta_D \end{aligned}$$

$$U = U' + \frac{9}{8}R\theta_D \text{라 할때 kinetic temperature } T^*$$

에 대해 U를 U' 으로 선형화 하는데 필요한 T는 정확히 $3/8\theta_D$ 이다. (Collins and Cosgrove, 1976).

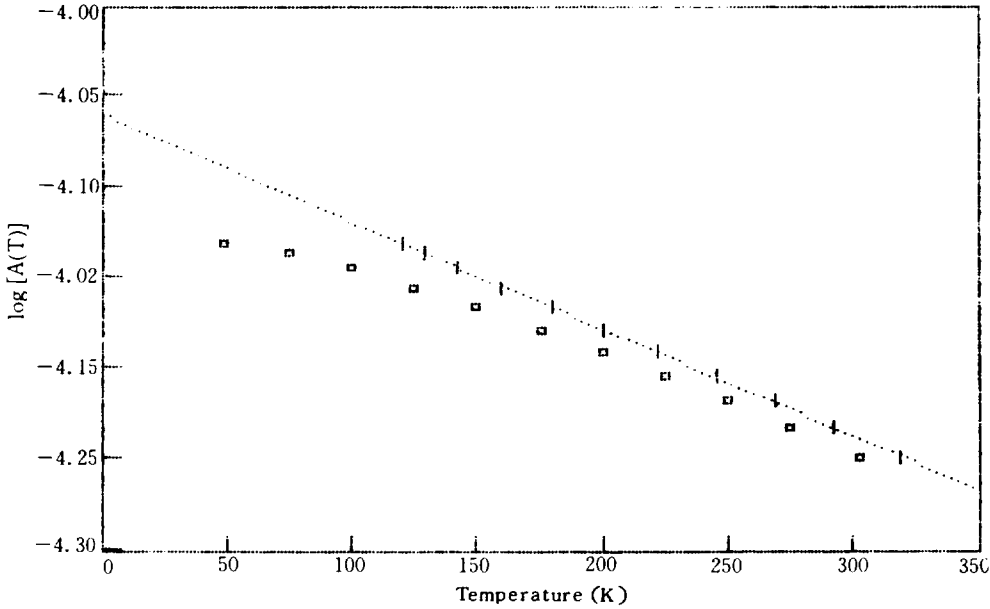


Fig.6. Temperature dependance on isomer shift variance of sample

Table 3. Absolute temperature T, kinetic temperature U(N), and $Q(N) = \frac{I.S.}{C} \times 10^{15}$

SAMPLE NAME IS:::FE(30 MICRO METER PLATE)
 EINSTEIN MODEL : T0=181.811041
 DV/V*1E15=519.705572+-1.417676*T*
 EINSTEIN TEMP TE=363.622081 DEBYE TEMP= 484.84
 STD.DEV=1.88985101

T	U(N)	Q(N)
49	182.028848	264.076051
75	184.685008	257.371581
100	191.652455	245.797198
125	202.783564	231.387592
150	217.139554	213.242162
175	233.852201	186.691128
200	252.277607	162.041361
225	271.963511	136.490994
250	292.594026	106.104069
275	313.946006	71.2141428
303	338.520455	40.9272849

Y-RANGE:::-100 400 100
 T-RANGE:::0 500 100

Fig.6은 각 온도구간에서 sample의 isomer shift를 plot한 것이다. '□'는 원래의 isomer shift data이고 연속된 점선과 내부의 실선은 최적의 T_0 를 갖는 T^* 에 대해 선형화된 것을 나타내고 있다. 현재의 isomer shift를 T^* 에 대해 선형화 시키는데 있어 computer simulation 결과 T_0 는 181.81이고 fitting함수는 $519.705572 - 1.417676 T^*$ 임을 알 수 있다. 따라서 T_0 로부터 계산된 θ_D 는 484.8이며, fitting함수와 isomer shift측과의 교점은 모든 분자운동이 없을 때 예측되는 isomer shift값이 된다.

Table 3은 Mössbauer 측정의 절대온도 T, kinetic temperature $T^* = U(N)$, $\frac{I.S.}{C} \times 10^{15} = Q(N)$ 을 나타내고 있다. 지금까지의 논의에서 Mössbauer spectra의 resonance absorption area로부터 계산된 고체의 Debye temperature와 같은 spectra의 isomer shift로부터 kinetic temperature에 대해 선형화시키는 데 요구되는 T_0 로부터 얻어진 Debye temperature가 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 또한 공명면적으로부터 θ_D 를 결정하는데는 측정의 저온 한계 즉, 앞에서 언급된 (2)식의 사용은 많은 불확실성을 품고 있음을 알 수 있었다.

結 論

본 연구에서는 Mössbauer spectroscopy를 이용한 고체의 비열결정에 있어, 두가지 형태의 분석을 비교하고 방법상의 차이를 규명하는 시도를 하였다.

표준시료인 Fe시료의 저온 Mössbauer spectra로부터 첫째, area constraint least square fitting한 후

parameter인 $\log[A(T)/A(49)]$ 과 isomer shift 값으로부터 Debye temperature 값으로 각각 478, 484를 얻었고, 두 분석의 결과가 data처리의 오차한계내에서 잘 일치함을 알았다. 둘째, kinetic temperature model에 의해 Mössbauer isomer shift나 recoil-free fraction이 선형화됨을 알 수 있었으며, kinetic temperature T^* 를 도입함으로써 Mössbauer data를 보다 손쉽게 처리할 수 있음을 알았다.

參 考 文 獻

- Bukrey R. R., Kenealy, Beard G. B. and Hooper H. O., 1969. *J. Appl. Phys.*, 40: 4289.
Collins R. L. and Cosgrove J. G., 1976. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38: 507.
Collins D. W. and Mulay L. N., 1971. *J. Amer. Soc.*, 54(2): 69.
Ryder R. J., 1968. *J. Canad. Ceram. Soc.*, 38: 5.

- Sano H., 1976. *Mössbauer Spectroscopy, The Chemical Applications.*, p.99~136. Kodan Shia.
Sano H., 1975. *Introduction to Mössbauer Spectroscopy.* p.38~85. Kodan Shia.
Werthein G. K., 1964. *Principles and Application* V. VI. VII. Academic Press, New York.