

## Cu-Zn 웨라이트의 자기적 성질\*

이충섭·이찬영

부산수산대학교 물리학과

김철성·지상희

국민대학교 물리학과

(1993년 2월 12일 받음)

$Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )의 이온분포 및 자기적 성질을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 결정구조는  $0 \leq x \leq 0.9$ 의 영역에서 입방 스핀넬이다.  $ZnFe_2O_4$ 의 이온분포는  $(Zn_{1-x}Fe_x)_A[Zn_xFe_{2-x}]_B O_4$ ;  $x=0.1$ 이다. Curie 온도 이하의 Mössbauer spectrum에서  $Fe^{3+}$  이온의 분포상태를  $0 \leq x \leq 1$ 의 전 영역에서 얻었다. Cu의 농도  $x$ 가 증가함에 따라서 사면체자리에 들어가는  $Fe^{3+}$  이온의 수가 증가하고 Cu-Zn 웨라이트의 Curie 온도가 높아진다.

### I. 서 론

스피넬 구조의 웨라이트  $AB_2O_4$ 에서, A-자리(사면체 자리)에 들어있는 자성원자와 B-자리(팔면체자리)에 들어있는 자성원자 사이의 A-B 상호작용이 A-A와 B-B 상호작용보다 훨씬 강하다[1]. Zn-Ni[1, 2], Zn-Ge[3, 4], Cu-Ge[5, 6] 웨라이트 등의 혼합웨라이트에 관한 연구는 자성원자가 A-자리와 B-자리를 차지하는 비율에 따른 웨라이트의 자기적 및 전기적 성질을 규명하고 응용하는데 중요하다.  $Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )에 대한 연구는 Patil 등에 의한 실온에서의 Mössbauer 측정[7] 및 Evans 등에 의한  $x=0.5$ , 온도 4.2 K에서의 Mössbauer 측정[8]이 모두이다. 이들 측정으로는 이온분포를 정확하게 알수 없고 자성원자의 배치상태에 기인한 자기적 성질도 명확하지 않다.

본 연구에서는 스피넬 구조  $Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )의 자기적 성질을 이해하기 위하여 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법에 의하여 정확한 이온분포를 알아 내 고져 한다. 특히 Curie 온도 이하에서의 Mössbauer

spectrum을 분석하여 얻은 상대적 세기로부터 Fe원자가 A-자리와 B-자리에 들어가는 비율을 알아낸다.

### II. 실험사항

$Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )를 다음과 같이 직접합성법에 의하여 제조하였다. 순도가 99.995%, 99.999%, 99.999%인  $Fe_2O_3$ , CuO, ZnO를 적당 당량비로 혼합하여 수압기로 약 6000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 알약모양(pellet)으로 만들어서, 1000 °C에서 4일간 가열하여 전기로 안에서 실온까지 식혀서 1차 시료를 만들었다. 최종시료는 1차 시료를 잘 분쇄하여 같은 방법으로 만들었다.

시료의 결정구조를 확인하기 위하여 Geiger Flex (RIGAKU) X-선 회절기로  $CuK\alpha$  선을 사용하여 X-선 회절도를 얻었다. 이때 각 회절선의 분해능을 증가시키기 위하여,  $2\theta$ 에 대한 scanning 속도를 분당 0.25도로 하였다.

Mössbauer spectrum은 전지역학적 등가속도형의 Mössbauer 분광기로 취하였으며,  $\gamma$ 선원은 Pd금속에  $Co^{57}$ 을 확산시킨 10 mCi의 단일 선원을 사용하였고 실온을 유지하였다. 시료 두께의 균질성을 위하여 boron nitride 분말을 섞었으며 두께 0.005인치, 직경 1인치의 beryl-

\*이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

limum관을 양면에 막아서 사용하였다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 1은 상온에서 취한  $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 X-선 회절도이다.  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는  $0 \leq x \leq 0.9$ 의 범위에서 입방 spinel 구조이며, 각 회절선에서 얻은 격자상수  $a(\theta)$ 를 Nelson-Riley 함수 [9]에 대하여 일차함수로 그럴때 직선의 절편값, 즉 Nelson-Riley 함수값이 0이 되는  $a = a(90^\circ)$  값을 최소제곱법으로 fitting하여 격자상수를 얻었다(Fig. 2 참조). 이와같이 얻은 각 x에 대한 격자상수를 Fig. 3에 진시하였고 x에 대하여 일차적으로 감소함을 알 수 있다. 이것은 spinel 구조의 사면체자리(A-자리)를 차지하던 Zn원자가 Cu원자로 대체됨을 의미하나 보다 정확한 결과는 중성자회절과 Mössbauer spectrum의 동시 분석에 의하여 결정 될 수 있다.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $x=0$ )의 격자상수는 Evans 등[8]의 결과와 잘 일치한다.

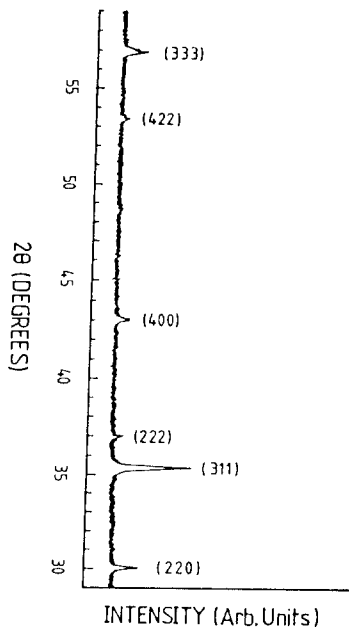


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at R. T.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $x=1$ )의 경우는 각 회절선에 대하여 Bragg방정식( $2d\sin \theta = \lambda$ )을 이용하여 인접한 격자면 간격  $d$ 를 계산하고 tetragonal[10]에 대한 식

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

로 최소제곱법에 의하여 컴퓨터로 맞추어서 격자상수  $a = 5.819 \pm 0.002 \text{ \AA}$  와  $c = 8.727 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 를 얻었다. 4개 분자를 포함하는 단위세포와 8개의 분자를 포함하는 pseudospinel 구조의 단위세포와의 관계에서

$$\begin{aligned} a' &= \sqrt{2} \times a = 8.229 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ c' &= c = 8.727 \pm 0.003 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (2)$$

를 얻었고 이는 Ohabayashi 등[11]의 결과와 잘 일치한다. 체적환산에 의한 입방구조의 격자상수를 Fig. 3에 나타냈다.

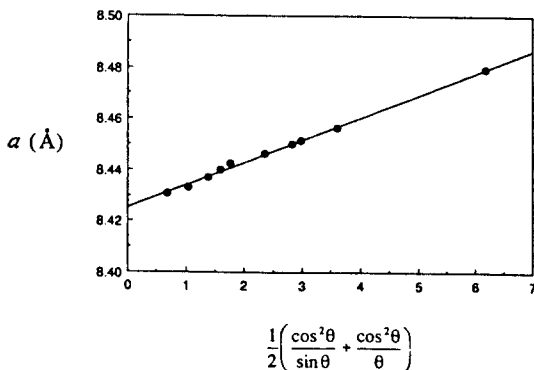


Fig. 2. Lattice parameter of  $\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  plotted against the Nelson-Riley function.

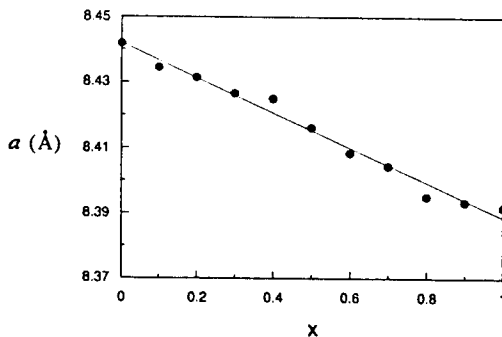


Fig. 3. Lattice parameters of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at R. T.

$\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )에서,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ( $x=1$ )는 tetragonal이나  $x=0.9$  이하의 전영역에서 입방 spinel 구조를 갖는다. 이는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 가 약  $760^\circ\text{C}$  이상에서 입방 spinel 구조라는 사실[11]에서 잘 이해 될 수 있다.

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x = 0)의 Mössbauer spectrum은 12 K부터 실온까지 여러온도에서 취하였으며 그 중 대표적인 것을 Fig. 4에 나타냈다. Néel 온도 이상에서의 분석은 이미 발표한바 있고[3], 실온에서의 이성질체이동, 전기 4 중극자분열, 선폭은 각각 0.39 mm/s, 0.37 mm/s, 0.34 mm/s로 이전의 결과와 일치하였다.

Fig. 4의 실온에 대한 spectrum에서, Fe 원자는 +3가의 전하상태이고 A- 및 B-자리의 어느 한가지 자리에 들어 있을음을 알 수 있다. 즉, Fe 원자는 B-자리를 차지한다. 그러나 중성자회절 측정[12]에 의하여 Fe 원자의 약 2.5%가 A-자리에 들어 있을음을 보고한 바 있다. 이것을 확인하기 위하여 Néel 온도 이하인 12 K에서의 spectrum을 아래의 계산결과와 비교하기 위하여 3쌍의 6-Lorentzian으로 비선형회귀 프로그램을 사용하여 data에 맞추었다.

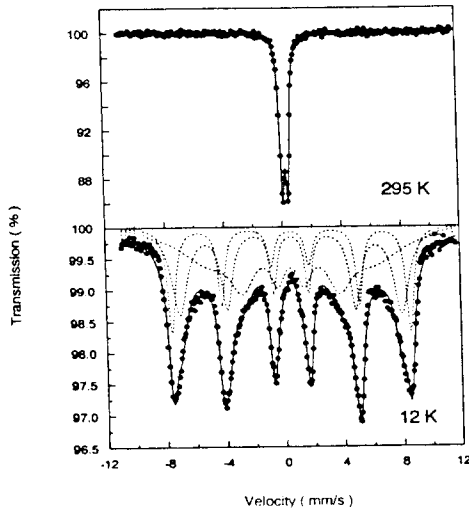


Fig. 4. Mössbauer spectra of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

중성자회절에 의한 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 이온분포는 (Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>A</sub>[Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>; x = 0.05 이므로, B-자리의 Fe 원자가 가장 인접한 6개의 A-자리에 Fe 원자를 가질 수 있는 확률은 아래와 같다.

$$P(n, x) = \binom{6}{n} x^n (1-x)^{6-n} \quad (3)$$

여기서 x는 A-자리에 들어있는 Fe 원자의 농도이다. x = 0.05와 0.1에 대한 P(n, x)는 Table I 과 같다.

이러한 계산에 근거하여, (1) A-자리에 들어있는 Fe 원자 (2) Fe 원자를 최인접 원자로 하나도 갖지 못하는 B-

Table 1. The probability P(n, x) for (6-n) Zn ions and n Fe ions to be distributed among the 6 next nearest neighbor A sites of a Fe ion on B site with x = 0.05 and 0.1.

n	P(n, 0.05)	P(n, 0.1)
0	0.735	0.531
1	0.232	0.354
2	0.031	0.098
3	0.002	0.016
4	0.000	0.001
5	0.000	0.000
6	0.000	0.000

Table II. Some of the results obtained in least-squares fit of 3 sets of six line patterns to the Mössbauer spectrum of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 12 K.

Site	H (kOe)	ΔEQ (mm/s)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	Intensity (Exp.)	Intensity (x=0.1 in Table I)
A	502	0.01	0.48	0.61	0.21	0.05(+0.11)*
B(n=1)	502	-0.02	0.49	1.04	0.34	0.34
B(n=0)	353	0.02	0.52	3.16	0.45	0.50

\* (+0.11) is the intensity corresponding to B site (n ≥ 2). Linewidths(Γ) are the weighted average values for each lines. IS is relative to iron metal.

자리의 Fe 원자 (n = 0) (3) Fe 원자 1개를 최인접 원자로 갖는 B-자리의 Fe 원자 (n = 1)의 3가지 경우에 대한 Fe 원자 (n = 2 이상의 경우는 (1)의 경우와 구별이 불가능함)에 대응하는 3쌍의 6-Lorentzian으로 실험 data에 맞추었다. 이때 각쌍의 세기에는 분할시료에 대한 제한인 I<sub>1</sub> : I<sub>2</sub> : I<sub>3</sub> = 3 : 2 : 1과 다음의 구속조건을 사용하였다.

$$I_{j,i} = I_{j,7-i} \text{ for intensity ;} \quad \Gamma_{j,i} = \Gamma_{j,7-i} \text{ for linewidth} \quad (4)$$

여기서 j는 각 쌍에 대한 것이고 i는 1, 2, 3이다. 그림에서 점선은 각 쌍에 대한 6-Lorentzian이고 실선은 3쌍의 합을 나타낸 것이다. 분석된 결과는 Table II와 같다. 그림에서와 같이 B-자리 (n=0)에 대응하는 6-Lorentzian

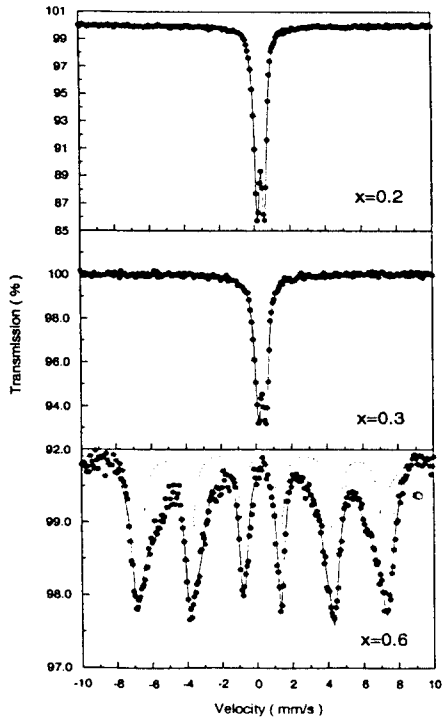


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at R.T.

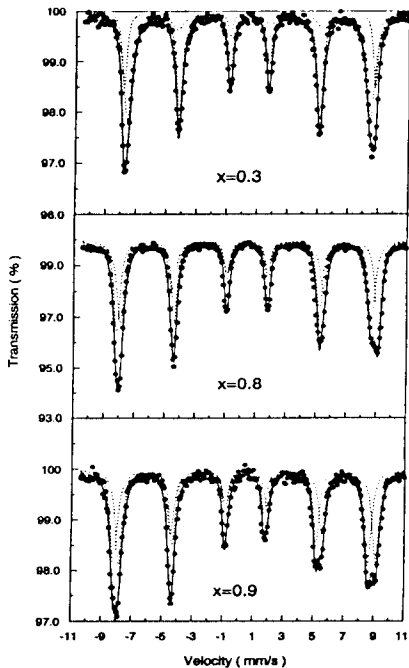


Fig. 6. Mössbauer spectra of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  at 12 K.

의 심한 원화현상을 볼 수 있다. 이것은 B-O-B 상호작용이 A-O-B 상호작용에 비하여 매우 약한 결과로 해석되고 Néel 온도(33K)에 비교되는 온도의 결과이다. Table II에는 3쌍의 6-Lorentzian으로 맞춘 결과를 나타낸 것이다. 각 쌍의 상대적 세기가 중성자회절의 경우( $x = 0.05$ )와는 달리 이온분포  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_A[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]_B\text{O}_4$ ;  $x = 0.1$ 에 일치하는 결과를 얻었다.

Fig. 5와 Fig. 6에는  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 Mössbauer spectrum 중 대표적인 몇개를 전시하였다. Fig. 5의  $x = 0.2, 0.3$ 은 오직 한쌍의 quadrupole doublet만 나타나므로 Curie 온도이상에서의 spectrum이고 A-와 B-자리에 들어있는 Fe원자의 비율을 결정할 수 없다. 그러나 Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 저온에서는 A-와 B-자리에 들어있는 Fe원자에 의한 두쌍의 magnetic sextets로 나타난다. 그림에서 점선은 A-와 B-자리에 들어있는 Fe원자에 의한 두쌍의 magnetic sextets로 나타난다. 그림에서 점선은 A-와 B-자리의 subspectra이고 data점 위의 실선은 이들 subspectrum의 합성이다. 이들 subspectrum의 상대적 세기로 부터 A-와 B-자리에 들어있는 Fe원자의 비율을 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\text{M}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_x^{3+})_A [\text{M}_x^{2+} \text{Fe}_{2-x}^{3+}]_B \text{O}_4 \text{ for } \text{M} = \text{Zn} \ \& \ \text{Cu}$$

$$\frac{x}{2} = \frac{I_A / f_A}{I_A / f_A + I_B / f_B} = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad (5)$$

여기서  $I_A$ 와  $I_B$ 는 A-와 B-subpectrum의 세기이고 recoil-free fraction  $f_A$ 와  $f_B$ 는 온도만의 함수이므로 12 K에서  $f_A = f_B$ 이다[13]. 위의 식을 사용하여, Cu농도에 따른 총세기에 대한 A-subpectrum 세기의 상대적 비율을 Fig. 7에 나타내었다. 전체 Fe원자중에서 사면체자리에 들어있는 Fe원자의 비율을 나타낸 것이다.

Fig. 8은 12 K에서 A-와 B-자리의 초미세 자기장을 나타낸 것이다. Cu의 농도  $x$ 가 증가함에 따라 초미세 자기장이  $x = 0.1$ 에서 감소하였다가 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 특이 현상을 Fe원자의 분포상태인 Fig. 7과 비교하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

$x = 0$ 인  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 의 이온분포  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_A[\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}]_B\text{O}_4$ 에서 Cu의 농도  $x$ 가 증가하면 먼저 B-자리의 Zn원자가 Cu원자로 대체되어  $x = 0.1$ 에서  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_A[\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}]_B\text{O}_4$ 로 된다.  $x = 0.2$  이상에서 Cu원자는 모두 B-자리에만 들어가고  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 대략적인 이온분포는

$$(\text{Zn}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_x^{3+})_A [\text{Cu}_x^{2+} \text{Fe}_{2-x}^{3+}]_B \text{O}_4 \text{ for } 0.1 \leq x \leq 1 \quad (6)$$

이다. 따라서  $x = 0.1$ 과  $0.2$ 에서의  $A(Fe)-O-B(Cu)$  상호작용이  $A(Fe)-O-B(Fe)$  상호작용과 상쇄되거나  $B(Fe)-O-B(Cu)$  상호작용과 비슷한 크기임을 알 수 있다.

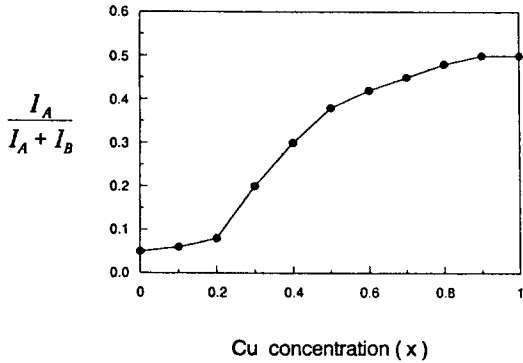


Fig. 7. Intensity ratios of A-subpectrum to total absorption.

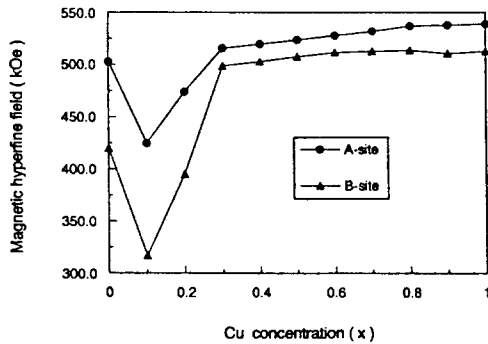


Fig. 8. Magnetic hyperfine fields of  $Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  at 12 K.

## 참고문헌

- [ 1 ] C.M. Srivastava, G.Srinivasan, and N.G. Nanadikar, Phys. Rev. B **19**, 499(1979); J.M. Daniels and A. Rosencwaig, Canadian. J. Phys. **48**, 381(1970).
- [ 2 ] L.K. Leung, B.J. Evans, and A.H. Morrish, Phys. Rev. B **8**, 29(1973).
- [ 3 ] C.S.Lee and W.G. Kim, J.Korean Phys. Soc. **22**, 57(1989).
- [ 4 ] F. Grandjean and A. Gerard, Solid State Commun. **25**, 57(1989).
- [ 5 ] G.J. Baldha, S.N. Rao, and R.G. Kulkarni, J. Mater. Sci.Lett. **4**, 1536(1985).
- [ 6 ] G.J. Baldha and R.G. Kulkarni, Solid State Commun. **49**, 169(1984).
- [ 7 ] V.U. Patil and R.G. Kulkarni, Solid State Commun. **31**, 551(1979).
- [ 8 ] B.J. Evans, S.S. Hafner, and H.P. Weber, J. Chem. Phys. **55**, 5282(1971).
- [ 9 ] J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc. London **57**, 160(1945).
- [ 10 ] R.W.G. Wychoff, *Crystal Structure* (Wiley-Interscience, New York, 1964) Vol. III, p.85.
- [ 11 ] K. Ohbayashi and S. Iida, J. Phys. Soc. Japan **23**, 776(1967).
- [ 12 ] M.K.Fayek, J.Leciejewicz, A.Murasik, and I. I. Yamzin, Phys. Stat. Sol. **37**, 843(1970).
- [ 13 ] J. Heberle, In *Mössbauer Effect Methodology*, edited by I.J. Fruvermann(Plenum, New York, 1971), Vol. 7, p.299.

## Magnetic Properties of Cu-Zn Ferrites

C. S. Lee and C. Y. Lee

*Department of Physics, National Fisheries University, Pusan 608-737, KOREA*

C. S. Kim and S. H. Ji

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, KOREA*

(Received 12 February 1993)

The cationic distributions and magnetic properties of  $Cu_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) have been studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The crystal structures are cubic spinels in the range  $0 \leq x \leq 0.9$ . The ionic distribution of  $ZnFe_2Zn_{1-x}Fe_x)_A[Zn_xFe_{2-x}]_BO_4$ , where  $x = 0.1$ . The distribution of  $Fe^{3+}$  ions was extracted from the Mössbauer spectra below Curie temperature in the whole range  $0 \leq x \leq 1$ . The number of  $Fe^{3+}$  ions in the tetrahedral sites and Curie temperature of Cu-Zn ferrite increase with increasing Cu-concentration.