≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 9, Number 3, June 1999

# $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 결정학적 및 자기적 특성 연구

김우철 · 김삼진 · 김철성*
국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861, 136-702

이승화
충북대학교 공과대학 전기전자공학부, 청주시 흥덕구 개신동 산 48, 361-763

(1999년 3월 26일 받음, 1999년 5월 8일 최종수정본 받음)

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 결정학적 및 자기적 성질을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법, 진동시료 자화율 측정기(VSM)로 연구하였다. 결정구조는 cubic spinel 구조이며, 격자상수 $a_0 = 8.403$ Å임을 알았다. Mössbauer 스펙트럼은 12 K 부터 665 K 까지 취하였으며, 온도가 상승함에 따라 Mössbauer 스펙트럼의 line broadening 현상이 나타났다. 이는 철의 자리에서 여러 다른 초미세자기장의 온도의존성으로부터 기인된다고 볼 수 있고, 분포함수 모델을 사용하여 실온에서 사면체자리[A 자리], 팔면체자리[B 자리]의 초미세자기장값 $H_{hf}$ $(A) = 470$ kOe, $H_{hf}$ $(B_0) = 495$ kOe, $H_{hf}$ $(B_1) = 485$ kOe, $H_{hf}$ $(B_2) = 453$ kOe, $H_{hf}$ $(B_3) = 424$ kOe, $H_{hf}$ $(B_4) = 390$ kOe, $H_{hf}$ $(B_{avr}) = 451$ kOe을 얻었다. 실온에서 이성질체 이동결과 $A$, $B$ 자리 모두 $Fe^{+3}$임을 알았고, Neél 온도 $T_N = 665$ K로 결정하였다. VSM 실험결과 실온에서 포화자화값은 66 emu/g이고 보자력은 36 Oe를 나타냈다.

## I. 서 론

최근의 전자기술의 발전과 통신산업의 발달로 전파이용이 확대되고 디지탈기기의 수요가 급증하고 있다. 이에 따라 전자파 장애현상이 나타나고 전자환경이 악화되어 사회문제화되고 있다. 이에 대한 대책으로 최근에 페라이트 전파흡수체에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-4]. 페라이트 전파흡수체는 고주파에서의 자벽공명 및 자연공명 현상에 기인하는 자기손실을 이용한 것으로 구성조건에 따라 소결형과 복합형이 있으며 소결형 전파흡수체인 경우 일반적으로 수십 MHz에서 수백 MHz의 주파수 범위에서 흡수특성이 우수하다고 알려져 있다[5]. 소결형 페라이트 전파흡수체로 NiZn 페라이트와 저온소결이 가능한 NiZnCu 페라이트가 널리 이용되고 있으며 NiZnCu 페라이트의 경우 국내외 대부분의 연구가 양질의 페라이트 전파흡수체를 얻기 위한 제조 방법상의 연구가 진행되었고 전기적, 자기적 특성에 관한 연구는 미비한 실정이다. 특히 온도 함수에 의한 미시적인 자성 변화의 연구는 더욱더 미비한 상태이다. 이에 본 연구는 우수한 전파흡수재료로 알려진 $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$를 산화물 직접합성법으로 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 X-선 회절기와 Mössbauer 분광기, 진동시료 자화율 측정기(VSM)로 연구하고자 한다.

## II. 실험사항

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 시료제조는 산화물의 고온합성법을 사용하였다[6]. 순도가 각각 99.995%, 99.999%, 99.999% 그리고 99.999%와 $Fe_2O_3$와 NiO, ZnO, CuO 분말을 300°C에서 습기를 제거시킨후 적정당량비로 혼합한 후 6000 kg/cm$^2$의 압력을 가하여 pellet으로 만들어 시료를 합성하였다. 열처리는 1000°C에서 12시간 가열한 후, 실온까지 자연냉각시켜 1차 시료를 만들고 2차 시료는 1차와 동일한 방법으로 만들었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuKα선을 사용하는 Philips X-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형[7] Mössbauer 분광기로 취하였으며, γ선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의 $^{57}Co$ 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 60 mg으로 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 두께 0.005인치, 직경 1인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displex 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열전달을 위해 냉매로 사용한 He gas를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore사 DRC-91C형)를 이용하여 0.05 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다. 고온실험은 고온 dewar(Austin Science Associate사 VF-1000) furnace를 이용하였고 온도 자동조절기를 사용하여 ±0.1 K 온도 오차내로 실험하였다. 저온과 고온 실험 모두 진공도는 $10^{-6}$ torr 이상을

유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 실온에서 외부자기장을 10 kOe 인가하여 자기모멘트를 측정하였다

## III. 결과 및 논의

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe_{2-x}O_4$(x=0.0, 0.3)를 제조하여 실온에서 Fig. 1과 같은 X-선 회절도를 얻었다.

각 회절선의 위치와 세기를 분석해 본 결과 결정구조는 모두 cubic spinel 구조이며 각 회절선으로 부터 얻은 격자상수 $a_0(\theta)$를 Nelson-Riley 함수[8]에 의하여 그릴 때 나타나는 직선의 절편값 즉 Nelson-Riley 함수값이 0이 되는 $a_0$ 값을 computer에 의해 최소제곱법으로 맞추어 x = 0.0와 x = 0.3의 격자상수값 x = 0.0인 경우 $a_0$ = 8.384 Å, x = 0.3인 경우 $a_0$ = 8.403 Å을 얻었다. x = 0.3의 격자상수값이 x = 0.0의 격자상수값보다 더 크게 나타남은 B 자리의 $Fe^{+3}$ 이온이 $Cu^{+2}$ 이온으로 치환됨으로 $Fe^{+3}$의 이온반경(0.67 Å)에 비해 $Cu^{+2}$의 이온반경 (0.70 Å)이 더 크기 때문으로 설명이 가능하다. 각 회절선의 상대적 세기는 다음 식으로 계산하였다[9].

$$I_{cal} = \left| \sum_i f_i e^{-B_i \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \right|^2 M \frac{1+\cos^2 2\theta}{\cos\theta \sin^2\theta} \cdot A(\theta) \quad (1)$$

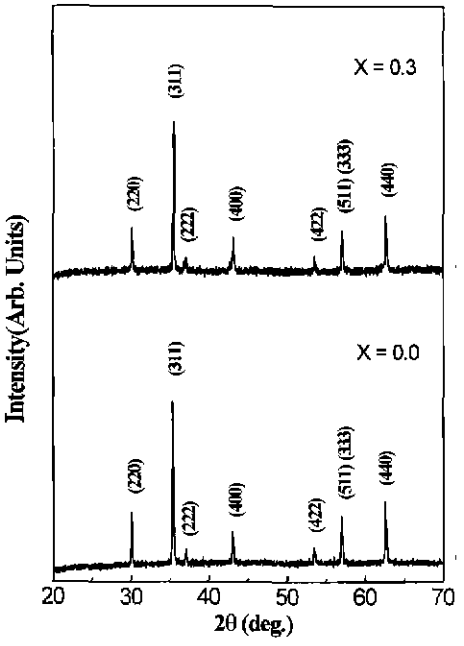


**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe_{2-x}O_4$ (x=0.0, 0.3) at room temperature.

여기서 $f_i$는 단위세포내 위치가($x_i$, $y_i$, $z_i$)인 i번째 원자의 산란인자, θ는 Bragg각, M은 중복도(Multiplicity factor), A(θ)는 흡수인자(absorption factor)를 각각 나타낸다. Debye-Waller factor $\exp\left(-B_i \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$와 absorption factor A(θ)는 정확히는 알 수 없고 또 상호 상쇄되는 경향이 있으므로 이들 두가지 factor는 무시하고 다른 세가지 factor의 곱만을 계산하였다. 또 X-선 회절선 세기의 실험치 $I_{obs}$와 이론치 $I_{cal.}$ 사이에 불일치 인자(disagreement factor) R은 다음 식

$$R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum |I_{obs}|} \quad (2)$$

으로 정의되며 이 값이 최소가 되도록 음이온의 위치를 결정하는 매개변수 u를 fitting하였으며 그 결과값을 Table I에 나타내었다. x = 0.0, x = 0.3의 불일치 인자값은 각각 0.1±0.01를 나타냈다.

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 Mössbauer 스펙트럼은 12 K부터 665 K까지 여러온도에서 취하였으며 그 중 대표적인 것들을 Fig. 2, 3에 나타내었다.

온도가 상승함에 따라 line broadening 현상을 보였으며 Neél 온도 이하에서는 6개의 공명흡수선이, Neél 온도 이상에서는 2개의 공명흡수선이 각각 나타났다. 이들 스펙트럼을 분석하기 위하여 computer를 사용하여 6개 또는 2개의 Lorentzian 선형

**Table I.** The X-ray diffraction intensity values of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_x$-$Fe_{2-x}O_4$ (x = 0.0, 0.3)

a) x=0.0

| hkl | 2θ | d | $I_{obs}$ | $I_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|
| 220 | 30.04 | 2.9718 | 32.50 | 28.01 |
| 311 | 35.40 | 2.5332 | 100.00 | 100.00 |
| 222 | 37.05 | 2.4250 | 7.20 | 15.34 |
| 400 | 43.05 | 2.0996 | 17.60 | 12.93 |
| 422 | 53.44 | 1.7131 | 9.90 | 10.68 |
| 333, 511 | 57.60 | 1.6155 | 33.00 | 32.98 |
| 440 | 62.65 | 1.4834 | 42.30 | 37.70 |
| | | | R = 0.1±0.01 | |

b) x=0.3

| hkl | 2θ | d | $I_{obs}$ | $I_{cal}$ |
|---|---|---|---|---|
| 220 | 30.07 | 2.9607 | 27.60 | 26.77 |
| 311 | 35.42 | 2.5249 | 100.00 | 100.00 |
| 222 | 36.78 | 2.4178 | 5.70 | 15.90 |
| 400 | 43.06 | 2.0931 | 20.20 | 13.28 |
| 422 | 53.45 | 1.7103 | 8.90 | 10.28 |
| 333, 511 | 56.97 | 1.6125 | 31.09 | 31.83 |
| 440 | 62.58 | 1.4809 | 40.40 | 37.42 |
| | | | R = 0.1±0.01 | |

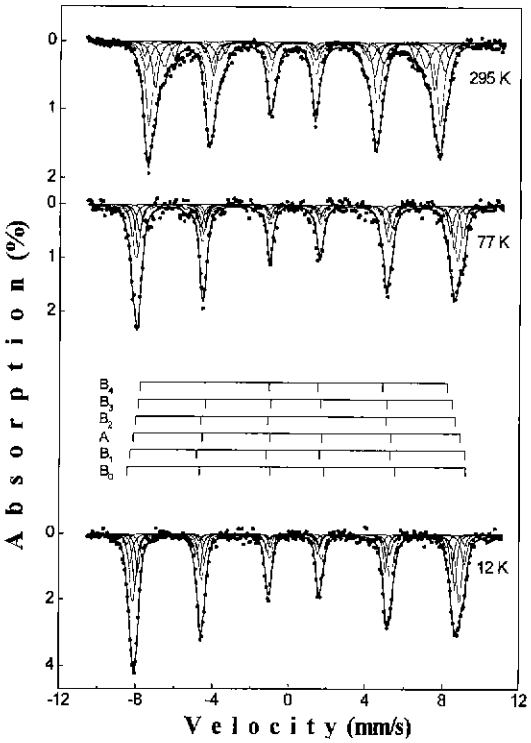


**Fig. 2.** Mössbauer spectra of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ at low temperature. The dash line indicates the A site.

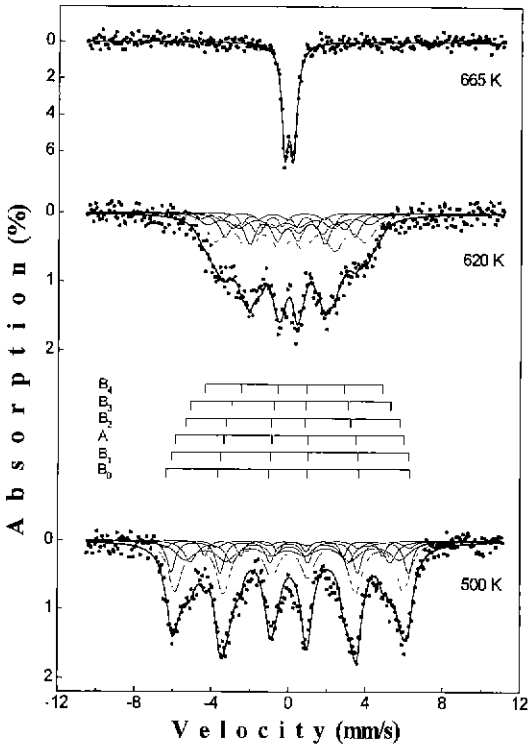


**Fig. 3.** Mössbauer spectra of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ at high temperature. The dash line indicates the A site.

$$y=\frac{1}{2\pi}\sum_{i=1}^{N}\frac{A_i\Gamma_i}{(x-V_i)^2+(\Gamma_i/2)^2} \tag{3}$$

을 사용하였고, 최소자승법을 이용하여 컴퓨터로 각 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 $V_i$, $\Gamma_i$, $A_i$는 i번째 공명흡수선의 속도, 선폭 및 면적이 되고 N은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 6개선의 위치로는 전기사중극자 상호작용이 초미세자기장보다 상당히 약할 때 적용되는식[6]

$$\begin{aligned}
E_1 &= \delta+\Delta E_Q+\frac{1}{2}(3g_1+g_0)\,\mu_N H\\
E_2 &= \delta-\Delta E_Q+\frac{1}{2}(g_1+g_0)\,\mu_N H\\
E_3 &= \delta-\Delta E_Q+\frac{1}{2}(g_0+g_1)\,\mu_N H\\
E_4 &= \delta-\Delta E_Q-\frac{1}{2}(g_0+g_1)\,\mu_N H\\
E_5 &= \delta-\Delta E_Q-\frac{1}{2}(g_1+g_0)\,\mu_N H\\
E_6 &= \delta+\Delta E_Q-\frac{1}{2}(g_1+g_0)\,\mu_N H
\end{aligned} \tag{4}$$

을 사용하였다. 여기서 δ는 이성질체 이동치이고, $g_0$와 $g_1$은 $^{57}$Fe의 바닥상태와 14.4 KeV 준위의 $g$ 인자의 크기를 각각 나타낸다 $\mu_N$과 $H$는 핵마그네톤과 초미세자기장을 각각 표시한다. $\Delta E_Q$는 전기사중극자 상호작용의 크기를 나타내는 양으로서

$$\Delta E_Q=\frac{1}{8}e^2qQ[3\cos^2\theta-1+\eta\sin^2\theta\cos(2\phi)] \tag{5}$$

와 같이 표시된다 여기서 θ와 φ는 전기장기울기텐서의 세 주축에 대한 초미세자기장 벡터 방향의 극좌표 각이며 $eq$와 η는 전기장기울기텐서의 최대 주치와 비대칭 인자를 각각 나타낸다. $Q$는 $^{57}$Fe의 14.4 KeV 준위의 전기사중극자 모멘트이다.

한편 시료 $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 이온분포를 보면 Ni 이온은 팔면체자리[B 자리]를 선호하고 Zn 이온은 사면체자리[A 자리]를 선호한다[10]. 또한 Abd El-Ati와 Olofa 등의 연구에 의하면[11, 12] Cu 이온이 팔면체자리에 놓인다고 보고 하고 있다. 따라서 이온분포를 다음과 같이 쓸수가 있다.

$$(Zn_{0.35}Fe_{0.65})^A[Ni_{0.65}Cu_{0.3}Fe_{1.05}]^BO_4 \tag{6}$$

$A$ 자리를 점유하는 모든 Fe 이온들은 4개의 인접

(nearest-neighbor) 산소이온들과 *B* 자리의 자기모멘트를 가지는 12개 차인접(next-nearest-neighbor) 양이온(Ni, Fe 그리고 Cu)에 의해 둘러 쌓여 있고, *B* 자리의 모든 Fe 이온들은 6개의 인접(nearest-neighbor) 산소이온들과 *A* 자리의 6개 차인접(next-nearest-neighbor) 자성이온(Fe), 반자성이온(Zn)으로 둘러쌓여 있다. 이 경우 *A*, *B* 자리의 $^{57}$Fe 이온 주위의 자기적 환경은 다르고, Neél 온도이하에서 *A* 자리의 비자성이온 Zn이 random한 분포를 이룬다면 *B* 자리 초교환 상호작용의 크기는 확률분포로 생기는 Zn 이온수에 의존하게 되어 *B* 자리 $^{57}$Fe 이온의 Mössbauer 스펙트럼은 여러 철자리가 나타내는 초미세 자기장의 분포로 나타나게 된다. 반면에 *A* 자리의 $^{57}$Fe 이온들은 B 자리의 자기모멘트를 가지는 이온들(Ni, Cu, Fe)로 둘러 쌓여 있으므로 *B* 자리의 Mössbauer 스펙트럼은 한개의 철자리가 나타내는 초미세 자기장의 크기로 나타난다고 볼 수 있다. 최근에 Arshed등의 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4(0\leq x\leq 1)$의 Mössbauer 연구에서[13] 분포함수식을 이용하여 Mössbauer 스펙트럼을 *A* 자리 1 set과 반자성이온인 Zn의 값에 따라 *B* 자리를 6 set로 나누어 자기적 성질의 변화를 보고하였고, H.N. Ok의 연구에서는[14] $CuFe_{0.7}Cr_{1.3}O_4$의 경우 온도가 증가함에 따라 *B* 자리의 Cr 이온에 의해 line broadening이 나타난다고 보고 하였다. 반면 $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 경우는 *A* 자리를 차지하는 자성이온 Fe와 반자성 이온 Zn이 random한 분포를 이루어 B 자리의 스펙트럼에 영향을 주어 line broadening이 나타남을 고려하였고 분포함수 모델을 사용하여 Mössbauer 스펙트럼을 분석하였다. 이 경우 *B* 자리의 스펙트럼의 상대적인 강도는 이항분포식

$$N_{(n)} = {}_6C_n = \frac{6!}{n!(6-n)!} \tag{7}$$

$$P_{(n)} = \frac{6!}{n!(6-n)!}(x)^n(1-x)^{6-n} \tag{8}$$

**Table II.** The number of ways $N(n)$ and the probability $P(n)$ for $n$(Zn) ions and (6-$n$) Fe ions to be distributed among the six next nearest neighbor *A* sites of an Fe ion on a *B* site. I is the intensity Mossbauer spectrum at room temperature (295 K).

| n | N($n$) | P($n$) (%) | I (%) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 7.5 | 7.7 |
| 1 | 6 | 24.4 | 25.4 |
| 2 | 15 | 32.8 | 33.2 |
| 3 | 20 | 23.5 | 24.3 |
| 4 | 15 | 9.5 | 9.2 |
| 5 | 6 | 2.0 | – |
| 6 | 1 | 1.0 | – |

에 의해 주어진다(여기서 x는 Zn의 농도값 0.35이다.). Table II는 $N(n)$과 $P(n)$의 계산치를 보여준다.

여기서 확률이 5% 이상되는 경우를 선택하면 Zn의 수는 n = 0, 1, 2, 3, 4가 가능하고 이로부터 Mössbauer 스펙트럼은 Table II의 확률값에 의해 *A* 자리 1 set과 *B* 자리 5 set($B_0$, $B_1$, $B_2$, $B_3$, $B_4$)로 fitting 할 수 있다. 여기서 구속조건은 *B* 자리 스펙트럼의 선폭이 같고, 상대적인 세기가 $I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1$를 가지며 $I_j = I_{7-j}$를 사용하였으며 *A* 자리는 $I_j = I_{7-j}$와 선폭 $\Gamma_j = \Gamma_{7-j}$ (j = 1, 2, 3)을 사용하였다. 이 모델에 의해 국부적으로 다른 *B* 자리에서의 초미세자기장은 $H_n = H_0(1-n\Delta H)$의 관계를 가지게 된다 여기서 $n$은 초미세자기장 $H_n$을 가지는 *B* 자리 Fe 이온에 최인접한 *A* 자리 Zn의 수이며, $H_0$는 *A* 자리의 원자 Zn을 가지지 않는 *B* 자리 Fe 이온의 초미세 자기장이다. 그리고 $\Delta H$는 하나의 *A* 자리 Zn 이온이 Fe 이온을 대치할 때의 초미세 자기장의 감소율이다. 위와 같은 방법으로 분석한 결과를 Table III에 수록하였다.

Table II의 실온(295 K)에서 fitting한 Mössbauer 스펙트럼의 세기(I)는 $I(n_0) = 7.7\%$, $I(n_1) = 25.4\%$, $I(n_2) = 33.2\%$, $I(n_3) = 24.3\%$, $I(n_4) = 9.2\%$로 이론값과 잘 일치하며 *A*, *B* 자리 각각의 초미세 자기장값은 $H_{hf}(A) = 470$ kOe, $H_{hf}(B_0) = 495$ kOe, $H_{hf}(B_1) = 485$ kOe, $H_{hf}(B_2) = 453$ kOe, $H_{hf}(B_3) = 424$ kOe, $H_{hf}(B_4) = 390$ kOe, $H_{hf}(B_{avr}) = 451$ kOe인 값을 나타냈다. 측정온도별 초미세 자기장값의 크기는 *A* 자리의 값이 확률값을 고려한 *B* 자리의 평균값보다 더 크게 나타났다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다.

스피넬 페라이트 $AB_2O_4$에서 사면체자리[A 자리]와 팔면체자리[B 자리]의 자성이온들 사이의 내부 부격자 초교환상호작용은 A-O-B, A-O-A, B-O-B의 세개가 있고 이 경우 A-O-B 초교환상호작용이 다른 두 상호작용보다 더 크다고 알려져 있다[15]. $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 경우 *A* 자리의 $Fe^{3+}$ 이온들은 최인접 자성이온들로서 B 자리의 12개 양이온들(Ni, Fe, Cu)을 가지고 B 자리의 $Fe^{3+}$ 이온들은 최인접 양이온으로 *A* 자리의 6개 자성이온(Fe)을 가진다. 그러므로 *A* 자리의 $Fe^{3+}$ 이온들은 *B* 자리의 $Fe^{3+}$ 이온들보다 훨씬 더 큰 *A-O-B* 초교환결합을 하므로 *A* 자리의 $Fe^{3+}$ 이온들에 더 강한 유효자기장이 작용한다. 그러므로 Néel 온도 이하의 측정온도 영역에서 *A* 자리의 초미세 자기장이 *B* 자리의 초미세 자기장보다 더 크게 나타난다고 볼 수 있다. Fig. 4는 온도변화에 대한 *A*, $B_0$, $B_1$, $B_2$, $B_3$, $B_4$ 자리들의 초미세 자기장값의 변화를 보여준다.

**Table III.** Mössbauer parameters for $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$. $H_{hf}$ is the magnetic hyperfine field in unit of kOe, $\Delta E_Q$ the quadrupole splitting, and δ the isomer shift relative to metallic iron at room temperature in unit of mm/s.

| T(K) | Mossbauer parameters | site | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $B_0$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_3$ | $B_4$ | mean | $A$ |
| 12 K | $H_{hf}$ | 549 | 543 | 519 | 509 | 498 | 523 | 528 |
| | $\Delta E_Q$ | –0.03 | 0.11 | 0.06 | –0.03 | –0.09 | 0.03 | –0.02 |
| | δ | 0.40 | 0.33 | 0.27 | 0.33 | 0.23 | 0.31 | 0.26 |
| 77 K | $H_{hf}$ | 547 | 536 | 513 | 504 | 491 | 517 | 522 |
| | $\Delta E_Q$ | 0.12 | 0.03 | 0.03 | –0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| | δ | 0.30 | 0.37 | 0.28 | 0.28 | 0.19 | 0.30 | 0.25 |
| 295 K | $H_{hf}$ | 495 | 485 | 453 | 424 | 390 | 451 | 470 |
| | $\Delta E_Q$ | 0.11 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | –0.02 | 0.03 | 0.03 |
| | δ | 0.20 | 0.29 | 0.20 | 0.22 | 0.21 | 0.23 | 0.16 |
| 400 K | $H_{hf}$ | 450 | 441 | 405 | 377 | 337 | 04 | 429 |
| | $\Delta E_Q$ | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.01 |
| | δ | 0.18 | 0.12 | 0.15 | 0.14 | 0.21 | 0.15 | 0.12 |
| 500 K | $H_{hf}$ | 394 | 383 | 346 | 322 | 287 | 347 | 368 |
| | $\Delta E_Q$ | –0.02 | 0.03 | 0.10 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | –0.01 |
| | δ | –0.05 | 0.08 | 0.10 | 0.08 | 0.12 | 0.08 | 0.05 |

12 K에서 초미세 자기장값은 $H_{hf}$ $(A) = 528$ kOe, $H_{hf}$ $(B_0) = 549$ kOe, $H_{hf}$ $(B_1) = 543$ kOe, $H_{hf}$ $(B_2) = 519$ kOe, $H_{hf}$ $(B_3) = 509$ kOe, $H_{hf}$ $(B_4) = 498$ kOe, $H_{hf}$ $(B_{avr}) = 523$ kOe로 $A$, $B$ 자리 모두 500 kOe 이상을 가지며 이성질체 이동값은 $A$ 자리가 0.26 mm/s의 값을 갖고, $B$ 자리의 평균값은 0.31 mm/s로 이는 $A$, $B$ 자리 모두 $Fe^{+3}$ 이온에 해당한다. 이성질체 이동값의 분석결과 실온에서 $\delta(B_0) = 0.20$ mm/s, $\delta(B_1) = 0.29$ mm/s, $\delta(B_2) = 0.20$ mm/s, $\delta(B_3) = 0.22$ mm/s, $\delta(B_4) = 0.21$ mm/s, $\delta(B_{avr}) = 0.23$ mm/s, $\delta(A) = 0.16$ mm/s로 이 값은 $A$, $B$ 자리 모두 $Fe^{3+}$에 해당되며 측정온도의 전영역에서 $A$ 자리의 이성질체 이동값이 확률값을 고려한 $B$ 자리의 평균값보다 작게 나타났다. 이는 A 자리의 $Fe_A^{3+}$-$O^{2-}$ 결합이 $B$ 자리의 $Fe_B^{3+}$-$O^{2-}$ 결합보다 Fe 이온들이 더 강한 공유결합을 하고 있음을 나타낸다. Neél 온도는 Mössbauer 분광기의 동축속도를 zero에 놓고 5 K/min의 온도상승률로 thermal scan 방식을 이용하여 665 K로 결정하였으며 Fig. 5에 그 결과를 나타내었다.

한편 Table II를 보면 전기사중극자 분열값은 Neél 온

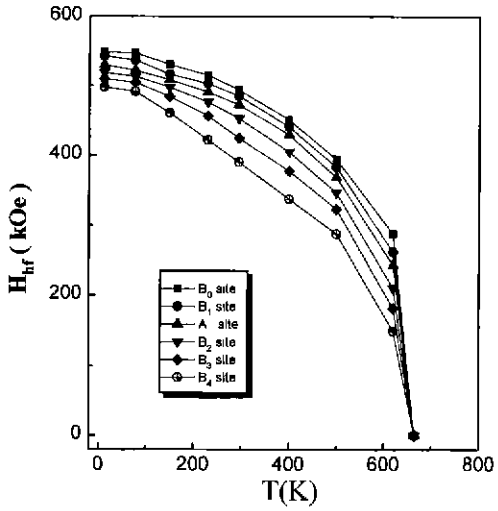


**Fig. 4.** Dependence of magnetic hyperfine fields, $H_{hf}$, on the temperature in $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$.

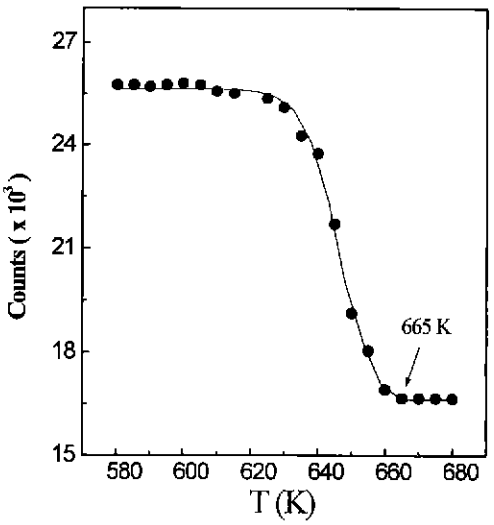


**Fig. 5.** Counts measured for 10 s at zero Doppler velocity as a function of temperature for $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$.

도 $T_N = 665$ K 이하에서 $A$ 자리가 $B$ 자리보다 작음을 알 수가 있다. 이는 $A$ 자리의 국부적 대칭성이 입방정계 $T_d$에 가까운 반면 $B$ 자리의 국부적 대칭성은 삼방정계의 $D_{3d}$에 가깝기 때문으로 볼 수 있고, 실험적인 오차범위에서 A 자리와, B 자리 평균값 모두 0 mm/s를 나타냈다. 그러나 Neél 온도에서의 전기사중극자 분열값은 0.44 mm/s로 크게 나타났다. 이는 전기장기울기텐서의 세주축에 대한 초미세자기장의 벡터가 임의의 방향을 가짐에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 왜냐하면 Neél 온도 이하에서 전기사중극자 상호작용이 자기이중극자 상호작용보다 훨씬 더 작을때 사중극자 상호작용으로부터 Mössbauer 스펙트럼선은 (5)식에 의해 기술되어질 수 있고 최대 전기장기울기 q와 비대칭 매개변수 $\eta$가 θ와 φ에 독립이라 가정하면 모든 방향에 대해서 $\Delta E_Q$의 평균값은 0이 된다. 즉

$$\langle \Delta E_Q \rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{1}{8}e^2qQ[3\cos^2-1 + \eta\sin^2\theta\cos(2\phi)]\sin\theta d\theta\phi = 0 \quad (9)$$

하지만 Neél 온도 이상에서의 전기사중극자 분열은

$$\varepsilon = \frac{e^2qQ}{2}\sqrt{1+\frac{1}{3}\eta^2} \quad (10)$$

에 의하여 θ, φ에 무관하기 때문에 0이 아닌 값을 가질수가 있다. 따라서 $T_N$ 이하에서$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 Mössbauer 흡수선의 line broadening은 여러 철자리에서의 초미세 자기장의 온도의존성으로 설명할 수 있다.

Fig. 6은 상온에서 10 kOe의 외부 자기장하에서 측정한 $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe_{2-x}O_4$(x = 0.0, 0.3)의 자기이력곡선을 나타낸다. x = 0.0의 포화자화값과 보자력은 77 emu/g, 38 Oe이고, x = 0.3은 66 emu/g, 36 Oe인 값을 나타냈다.

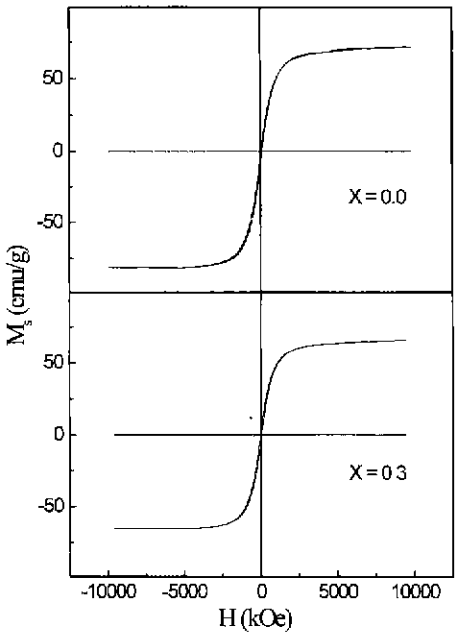


**Fig. 6.** The magnetic hysterises loops of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_xFe_{2-x}O_4$ (x=0.0, 0.3) under the field of 10 kOe.

## IV. 결 론

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$를 산화물 고온합성법으로 제조하여 X-선 회절기와, Mössbauer 분광기, 진동시료 자화율 측정기(VSM)로 결정학적 및 자기적 성질을 연구하였다. X-선 회절실험 결과 결정구조는 cubic 스피넬 구조를 나타냈으며, 온도가 증가함에 따라 Mössbauer 스펙트럼의 line broadening이 나타났다. 이는 철의 자리에서 여러 다른 초미세자기장의 온도의존성에 의해 기인됨으로 볼 수 있기에 $A$ 자리의 반자성 이온 Zn이 random한 분포를 이루고 있다는 분포함수 모델을 사용하여 A 자리[사면체자리] 1 set과 $B$ 자리[팔사면체자리] 5 set($B_0$, $B_1$, $B_2$. $B_3$, $B_4$)으로 fitting을 하여 온도변화에 따른 초미세 자기장값을 구할 수 있었다. 이성질체 이동값의 분석결과 $A$, $B$ 자리 철이온의 전하상태가 +3가 임을 알수 있었고, 전기사중극자 분열값으로부터 초미세자기장 벡터의 방위가 전기장기울기텐서의 세 주축에 대해 임의의 방향을 가지고 있음을 알았다. VSM 실험결과 시료 $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$의 포화자화값과 보자력은 $M_s = 66$ emu/g, $H_c = 36$ Oe로 연자성체의 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 연구비(97-0702-0401-5)지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

[1] T. Nakamura, J. Magn. Magn. Mater. **168**, 285 (1997).
[2] J. Y. Hsu, W. S. Ko, H. D. Shen, and C. J. Chen., IEEE Tran. Mag. **30**, 4875 (1994).
[3] J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin, and J. H. Oh, J. Kor. Mag. Soc. **5**, 548 (1995).
[4] L. M. Levinson, *Electroic Ceramics* (Marcel Dekker Inc., 1987), Chap. 3.

[5] Y. Naito and K. Suetake. IEEE Tran. **MTT-19(1)**. 65 (1971).
[6] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee, and C. S. Lee, J. Appl. Phys. **73**, 6298 (1993)
[7] C. S. Kim, S. W. Lee, S. I. Park, J. Y. Park, and Y. J. Oh, J. Appl. Phys. **79**, 5428 (1996).
[8] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc. **57**, 160 (1945).
[9] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (John wiley Sons. Inc. 1954) p. 157.
[10] C. Prakash and J. S. Baijal, Solid State Commun. **80**, 557 (1984).
[11] M. I Abd El-Ati and A. Tawfik, Phase Transitions **37**, 253 (1992).
[12] S. A Olofa, J. Magn. Magn. Mater. **131**, 103 (1994).
[13] M. Arshed, M. Siddiquc, M. Anwar-Ul-Islam, and N. M. Butt, Solid State Commun. **93**, 599 (1995).
[14] H. N. Ok, K. S. Baek, and E. J. Choi. Phys. Rev. **B40**, 84 (1989).
[15] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Rev. **B19**, 499 (1979)

# Crystallographic and Magnetic properties of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$

**Woo Chul Kim, Sam Jin Kim and Chul Sung Kim**
*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

**Seung Wha Lee**
*School of Electrical and Eiectronics Engineering, Chungbuk National University. Cheongju 361-763*

(Received 26 March 1999, in final form 8 May 1999)

$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ has been studied with x-ray diffraction, Mossbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometer. The crystal structure is found to be a cubic spinel with the lattice constant $a_0 = 8.403$ Å. Mössbauer spectra of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ have been taken at various tempertures ranging from 12 K to 665 K. As the temperature increases toward $T_N$ a systematic line broadening effect in the Mössbauer spectrum is observed and interpreted to originate from different temperature dependencies of the magnetic hyperfine fields at various iron sites. Also, by using binomial distribution equation we obtained the hyperfine fields of tetrahedral[A] and octahedral sites[B], $H_{hf}(A) = 470$ kOe, $H_{hf}(B_0) = 495$ kOe, $H_{hf}(B_1) = 485$ kOe, $H_{hf}(B_2) = 453$ kOe, $H_{hf}(B_3) = 424$ kOe, $H_{hf}(B_4) = 390$ kOe and $H_{hf}(B_{avr}) = 451$ kOe respectively at room temperature. The isomer shift indicates that the iron ions are ferric at tetrahedral[A] and octahedral sites[B], respectively. The Néel temperature is determined to be $T_N = 665$ K. The results of the VSM data gave the magnetic moment and coercivity values of $M_s = 66$ emu/g and $H_c = 36$ Oe.