

Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) Ferrite의 자기적 성질 연구

조익한 · 양재석 · 김응찬 · 강신규

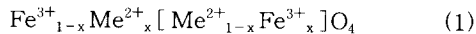
영남대학교 물리학과, 경산 712-749

(1996년 11월 6일 받음, 1997년 1월 3일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 세라믹 소결 방법중의 하나인 건식법으로 Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄을 제조하고 상온에서의 X-선 회절과 Mössbauer 스펙트럼을 조사하였다. 시료들은 Zn 함유량 x가 증가됨에 따라 격자상수는 선형으로 증가하며 8.3111 Å ~ 8.4184 Å (± 0.0003)이다. 산소 파라미터는 0.3799 ~ 0.3852이며, x가 증가됨에 따라 증가하며, 특히 x = 0.4 ~ 0.8 사이에서 크게 증가하였다. Mössbauer 스펙트럼은 x가 0.6이하인 시료들은 초미세 자기장에 의한 공명흡수선을 나타내고, Zn 함유량 x가 증가됨에 따라 초미세 자기장은 감소하고 있다. 특히 x가 0.2에서 0.6인 스펙트럼은 Yafet-Kittel의 자기구조를 갖으며 x가 0.6인 시료는 완화현상에 의한 공명흡수선을 나타내고 있다. x가 0.8 이상인 시료는 사중극자 분열에 의한 공명흡수선을 나타내고 있다. 또한 Mössbauer 스펙트럼으로 부터 이성질체 이동(IS), 사중극자 분열(QS), 초미세 자기장(HF), 자기 모우멘트(μ_B)의 Zn 함유량 x에 따른 변화를 조사하였다.

I. 서 론

스피넬 구조를 갖는 페라이트의 화학식은 AB₂O₄의 형태를 가지며, 8면체 자리(octahedral site)를 []로 표시하여 각 자리별 분포상태를



로 표현한다. 여기서 x가 1인 경우 가전자 2인 금속이온 Me²⁺이 4면체 자리(tetrahedral site, 이하 A site)에만 위치하고 가전자 3인 금속이온들이 8면체 자리(octahedral site, 이하 B site)를 점령하는 구조를 정 스피넬(normal spinel)이라 하며, x = 0인 경우 2가 금속이온들이 B site에 위치하고 3가 금속이온들의 반은 A site에 나머지 반은 B site에 위치한 경우를 역 스피넬(inverse spinel)이라 한다. 또한 금속이온 Me²⁺가 A site와 B site 모두에 분배되는 경우를 혼합형 스피넬(mixed spinel)이라 한다.

스피넬 구조를 갖는 물질의 주목할 만한 특성은 각 site 간의 초교환 상호작용이 작용하며, 모든 교환적분 J_{AA}, J_{AB} 및 J_{BB}가 음이며 이 상호작용에 의하여 연결된 스핀의 반평행배열을 선호한다는 것이다. 그러나 AB 상호작용이 가장 강하기 때문에 A스핀과 B스핀들이 반평행되기 위하여 A스핀들은 서로 평행하게 되고 B스핀들도 서로 평행하게 되는 것이다[1].

NiFe₂O₄ 페라이트는 역 스피넬 구조를 이루며 A-B site간의 자기 모우멘트(magnetic moment)는 서로 반평행 배열을 이루며, 정 스피넬 구조를 갖는 ZnFe₂O₄ 페

라이트는 상자성이다. 따라서, x몰의 ZnFe₂O₄을 (1-x)몰의 NiFe₂O₄ 페라이트에 가해서 혼합 페라이트를 만들면 자기구조 및 성질이 변화할 것이라 예상되며, Mössbauer 분광법으로 자기적 성질의 변화특성과 자기구조를 연구하고자 한다.

II. 실험방법

본 연구에서 제작된 시료는 Aldrich사의 순도가 99.99%인 Fe₂O₃, ZnO와 NiO를 사용하여 세라믹 소결 방법중의 하나인 건식법으로 제작하였다.

순도가 99.99%인 Fe₂O₃, ZnO 및 NiO분말을 150 °C에서 습기를 제거한 후, 10⁻⁴ g까지 측정 후 mole % 비로 혼합하여 볼밀(ball mill) 기구내에서 혼합 분쇄한 후 3000 kg/cm²의 압력을 가하여 tablet형태로 성형시켰다. 열처리는 1000 °C에서 12시간 가열 한후 0.1 °C/min로 실온까지 서냉하여 1차 등온소결하였다. 제작된 시료의 보다 나은 spinel 안정상을 얻기 위하여, 1차 등온소결된 시료를 곱게 분쇄하여 80 °C 증류수에 시료중량의 5 wt% 희석된 PVA(Poly Vinyl Alcohol)용액을 첨가하여 3000 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시료는 직경 19 mm, 두께 3.0 ~ 3.5 mm인 tablet 모양이다. 이 시료를 1200 °C에서 12시간 가열 한후 0.1 °C/min로 실온까지 서냉하여 2차 등온소결하였다. 시료들을 분말로 만들어 X-선과 Mössbauer 측정용으로 사용하였다.

시료의 결정구조를 파악하기 위하여 입사파의 파장이 고정되어 있고 회절각이 변화는 powder method[1]를

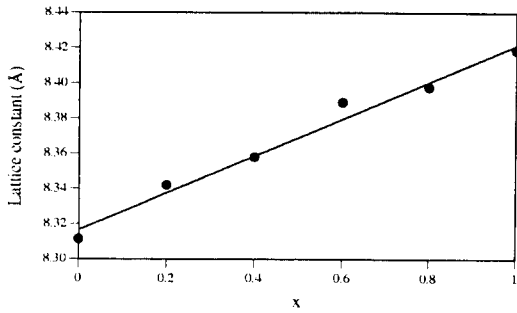


Fig. 2. The lattice constant of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x .

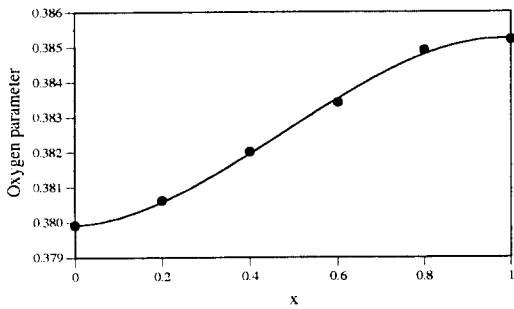


Fig. 3. The oxygen parameter of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x .

산소 파라미터는 A site의 양이온과 산소이온 사이의 거리가 멀어지면 증가하고, 가까와 지면 감소하기 때문에, A site에 Zn^{2+} 의 양이 증가하면 산소 파라미터는 증가하게 된다.

2. Mössbauer 스펙트럼

A와 B site의 공명흡수선으로 중첩된 Mössbauer 스펙트럼을 분석하기 위하여 Lorentzian 선형의 중첩

$$y_i(x_i; p) = \sum_{j=0}^i B_j x^j - \sum_{k=0}^m A_k \frac{\Gamma_k/2}{(\Gamma_k/2)^2 + (x_i - V_k)^2} \quad (2)$$

을 Chi-Square Fitting 함수로 사용하였다. 여기서 B_j 는 baseline의 j 차항의 계수이며, A_k 는 k 번째 공명흡수선의 면적, Γ_k 는 k 번째 공명흡수선의 선폭, V_k 는 k 번째 공명흡수선의 중심위치를 나타낸다.

전기사중극자 상호작용만 작용하는 경우는 Mössbauer 스펙트럼은 2개의 공명흡수선(2중선)으로 구성되며 각 공명흡수선 위치 V_k 는 아래와 같다.

$$V_k = \delta + \alpha_k \Delta E_Q, \quad k = 1, 2$$

$$\alpha_2 = -\alpha_1 = \frac{1}{2} \quad (3)$$

여기서 δ 는 이성질체 이동, ΔE_Q 는 사중극자 분열이다.

초미세 상호작용과 전기사중극자 상호작용이 동시에 작용하는 경우에, 전기사중극자 상호작용이 자기이중극자 상호작용에 비하여 상당히 작을때, Mössbauer 스펙트럼은 6개의 공명흡수선(6중선)으로 구성되며 각 중심 위치 V_k 는 다음과 같다.

$$V_k = \delta + \alpha_k E_Q + \beta_k H, \quad k = 1, \dots, 6$$

$$\alpha_6 = \alpha_1 = 1, \alpha_k = 1, \quad k = 2, \dots, 5$$

$$\beta_6 = -\beta_1 = \frac{1}{2} (3g_e + g_g) \mu_n$$

$$\beta_5 = -\beta_2 = \frac{1}{2} (g_e + g_g) \mu_n$$

$$\beta_4 = -\beta_3 = \frac{1}{2} (g_g - g_e) \mu_n \quad (4)$$

여기서 g_g 와 g_e 는 ^{57}Fe 핵의 기저상태와 제일 여기상태의 g -factor, μ_n 은 핵 magneton, δ 는 이성질체 이동, H 는 초미세 자기장이며 전기사중극자 이동(quadrupole shift) E_Q 는 다음과 같다.

$$E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3\cos\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos^2 2\theta) \quad (5)$$

Q 는 핵의 사중극자 모우먼트, q 는 전기장 기울기의 최대치, η 는 전기장 기울기 텐서의 비대칭인자, θ, ϕ 는 초미세 자기장과 전기장 기울기 텐서의 주축 방향사이의 극좌표각이다.

각 공명흡수선의 선폭관계는 현재의 경우 대칭성을 고려하여

$$\Gamma_1 = \Gamma_6, \Gamma_2 = \Gamma_5, \Gamma_3 = \Gamma_4, \quad (6)$$

라고 두었다. 또한 시료가 분말인점을 고려하여 각 공명흡수선의 면적비는 다음과 같이 두었다.

$$A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 \quad (7)$$

또한 각 site간의 면적비는

$$A \text{ site} : B \text{ site} = 1 - x : 1 + x \quad (8)$$

로 두었다. 이와 같이 분석한 결과는 Fig. 4와 Table II에서 보는바와 같다.

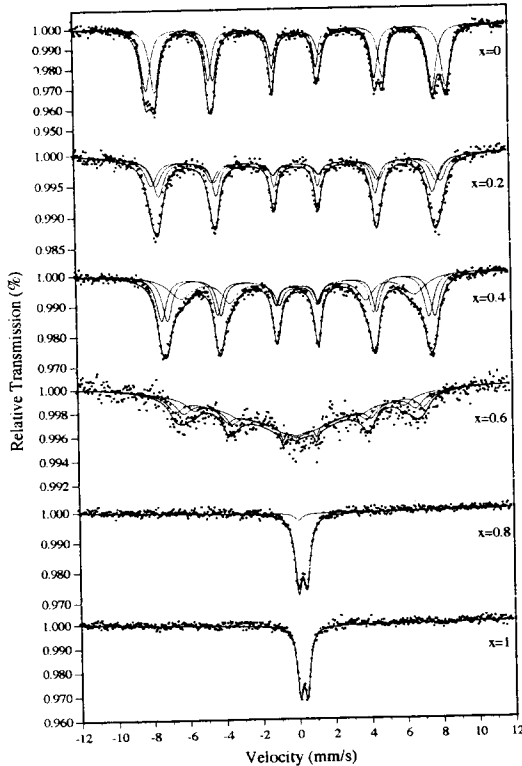


Fig. 4. The Mössbauer spectra of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ at room temperature.

Table II. Mössbauer parameters of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite

x	IS(A) (mm/s)	IS(B) (mm/s)	QS(A) (mm/s)	QS(B) (mm/s)	HF(A) (kOe)	HF(B1) (kOe)	HF(B2) (kOe)
0	0.157	0.277	0	0.018	476	514	
0.2	0.201	0.207	0	0.018	470	496	481
0.4	0.203	0.207	0	0.033	398	468	448
0.6	0.207	0.202	0	0.024	426	426	396
0.8	0.037	0.240	—	0.469	—	—	—
1	—	0.232	—	0.396	—	—	—

2. 1. 이성질체 이동

Table II와 Fig. 5로 부터 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 페라이트는 전조성 영역에 걸쳐 이성질체 이동(IS)이 0.04 ~ 0.24 mm/s 사이의 값을 가지며 이러한 사실은 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트계에 존재하는 Fe이온은 site에 관계없이 Fe^{3+} 이온만 존재함을 잘 입증하고 있다[4, 5].

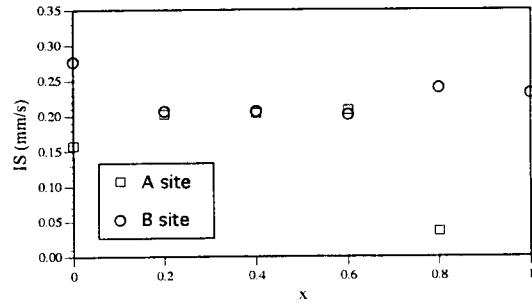


Fig. 5. The isomer shift of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x.

실험결과로 부터 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 B site의 IS는 A site의 IS보다 크음을 알 수 있는데, 이는 A site는 주위의 O^{2-} 과 공유결합을 하며 공유결합성 물질에서는 3d 전자가 Fe원자 밖으로 많이 나가 있고 또 4s 전자가 Fe쪽으로 들어오기 때문에 핵에서 s 전자밀도는 증가한다. ^{57}Fe 의 경우 14.4 keV 준위로 들뜬상태에 있을 때 핵 반경은 바닥상태에 있을 때의 핵 반경보다 작으므로 s-전자밀도의 증가는 핵에서 IS의 감소를 의미한다. 따라서 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트계에서 B site의 IS은 A site의 IS보다 큰 사실은 공유결합과 밀접한 관계가 있다.

산소 파라미터를 이용하여 계산된 $Fe^{3+} - O^{2-}$ 거리는 $NiFe_2O_4$ 인 경우 $R_{AO} = 1.8698 \text{ \AA}$, $R_{BO} = 2.0371 \text{ \AA}$ 이

며, $ZnFe_2O_4$ 인 경우 $R_{AO} = 1.9716 \text{ \AA}$, $R_{BO} = 2.0185 \text{ \AA}$ 이다. A site는 x 가 증가됨에 따라 $Fe^{3+} - O^{2-}$ 거리는 멀어지며 $|R_{AO}(ZnFe_2O_4) - R_{AO}(NiFe_2O_4)|$ 는 최대 0.1018 \AA 을 가지는데 반해, B site는 x 가 증가됨에 따라 $Fe^{3+} - O^{2-}$ 거리가 감소하지만 $|R_{BO}(ZnFe_2O_4) - R_{BO}(NiFe_2O_4)|$ 는 0.0186 \AA 을 가지므로 Zn 함유량 x 에 대하여 거리 감소율은 매우 작다. 따라서 A site의 IS은 Zn 함유량 x 에 의존하며, B site의 IS은 Zn 함유량 x 에 대한 의존성은 거의 없을 것으로 기대된다. $Fe^{3+} - O^{2-}$ 거리가 증가할 수록 핵에서 s-전자밀도는 감소하므로 A site의 IS은 Zn 함유량 x 에 따라 증가할 것이라 예상된다. 그러나 A site에서 IS은 x 에 대하여 큰 변화가 없으며, 특히 $x = 0.8$ 일때 A site에서 IS은 크게 감소하는데 이는 앞서 언급한 이온사이의 거리에 대한 해석과 일치하지 않는다. IS의 감소는 핵에서 전자밀도가 증가됨을 의미하므로 A site의 IS은 공유결합과 밀접한 관계가 있음이 사료된다.

2.2 사중극자 분열

각 site간의 사중극자 분열(QS)을 비교해 보면 B site의 사중극자 분열 QS(B)은 A site의 사중극자 분열 QS(A)보다 크다. A site는 입방 점대칭이므로 전기장 기울기(EFG)가 존재하지 않으며, B site는 대각선 방향으로 대칭이므로 $[111]$ 방향으로 주축 방향을 가진 EFG가 존재한다. 따라서 A site에 위치한 Fe^{3+} 에는 사중극자 분열은 없으며, B site의 사중극자 분열은 존재할 것이다. 따라서, A site의 사중극자 분열은 0이며 B site의 사중극자 분열은 A site보다 큰 값을 갖고 있음을 실험 결과로부터 알 수 있다.

$x = 0$ 에서부터 0.6까지 B site의 QS은 매우 작으며 Zn 함유량 x 에 따라 거의 변화가 없다. 이것은 $Ni_{1-x}Zn_x$

Fe_2O_4 에서 화학적 무질서로 인하여 비자성 이온 Zn이 대치 되어도 어떤 변화를 관측할 수 없기 때문이다.

$x = 0.8$ 에 B site의 QS은 크게 증가하여 x 가 0.8 이상에서 QS은 감소하고 있다. 이 영역에서는 초미세 자기장은 없으며 순수한 사중극자 상호작용의 결과이기 때문이다. 일반적으로 사중극자 분열은 전기장 기울기(EFG)에 큰 영향을 받으며, 스피넬 구조에서의 전기장 기울기는 결정체내의 산소 파라미터 u 와 관계가 있다[6]. 또한 Hudson과 Whitfield는 산소 파라미터 u 이 증가하면 전기장 기울기가 감소한다고 보고한 바 있다[7]. 따라서 $x > 0.8$ 에 대하여 B site의 QS의 감소는 Zn^{2+} 이온이 치환됨에 따라 B site에서 이온반경이 큰 Fe^{3+} 증가됨으로써 산소 파라미터가 증가하기 때문이다.

2.3 선 폭(Line Width)

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 공명흡수선의 선폭은 Fig. 4에서 보는바와 같이 Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라 증가하고, 특히 $x = 0.6$ 에서 최대의 선폭을 갖으며, $x = 0.8$ 인 시료에서부터 흡수선폭이 감소함을 알 수 있다. $x = 0.6$ 에서 선폭의 큰 증가는 전자스핀의 완화시간 t_S 와 ^{57}Fe 핵의 Larmor 세차시간 t_L 의 관계로 설명된다.

전자스핀의 완화 시간 t_S 이 Larmor세차시간 t_L 보다 클 때 핵에서 초미세 자기장이 존재하며 선폭이 좁은 Zeeman분열상을 나타내는 공명흡수선이 관측된다. t_S 가 t_L 과 크기가 비슷할때는 비대칭적이고 넓은 선폭을 가진 완화현상을 나타내는 Mössbauer 스펙트럼으로 관측된다. $t_S \ll t_L$ 일때는 전자스핀의 빠른 요동으로 인하여 평균자기장, 즉 영의 자기장을 관측하기 때문에 상자성 상태에서 2중 축퇴된 사중극자 스펙트럼이 관측되며 선폭은 좁아지게 된다. 따라서 Mössbauer 스펙트럼도 전자스핀의 완화 시간 t_S 에 따라 Zeeman분열, 완화현상, 상자성을 나타내는 3개의 영역으로 관측될 수 있다.

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트의 흡수선폭이 Zn 함유량의 변화에 따라 3개의 영역으로 나타나며, 또한 Mössbauer 스펙트럼도 Zn 함유량의 변화에 따라 뚜렷하게 구별됨을 알 수 있다. 이러한 흡수선폭이 Zn 함유량의 따라 변화하는 것은 Ni-Zn 페라이트가 Zn 함유량의 변화에 따라 준강자성(ferrimagnetism)에서 상자성(paramagnetism)으로 변화되는 것을 증명한다. $x \leq 0.4$ 인 준강자성 영역에서는 x 가 증가됨에 따라 흡수선폭이 증가하며, 완화현상을 나타내는 $x = 0.6$ 의 영역에서는 흡수선폭이 급격히 증가하며, $x \geq 0.8$ 의 상자성 영역에서는 선폭이 감소하는것은 전자스핀의 완화시간 t_S 로 인한 것으로 해석된다.

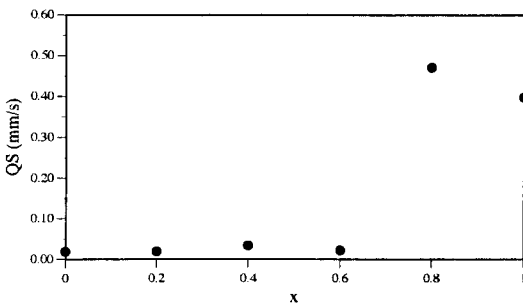


Fig. 6. The quadrupole splittings of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x .

2. 4. 초미세 자기장

$x=0$ 인 $NiFe_2O_4$ ferrite는 Fe^{3+} 이온이 A site와 B site에 1:1로 분포되어 있는 역 스핀넬 구조를 이루며, Néel 이론에 따라 A-B 초교환 상호작용이 가장 강하며 그 결과 자기 모우먼트는 서로 반 평행 배열을 이룬다 [1]. 이러한 사실은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 분명히 알 수 있다. $x=0$ 인 스펙트럼은 잘 분리된 두 Zeeman pattern의 중첩으로 구성되어 있으며, A site와 B site에 분포되어 있는 Fe^{3+} 이온의 비는 각 6-중선의 면적비를 조사함으로써 알 수 있는데 실험의 결과 A site와 B site의 면적비는 $I_A/I_B=1.00 (\pm 0.01)$ 이었다. 이러한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트는 역 스핀넬 구조를 이루며, Néel이 제시한 A-B site간의 반평행 스핀배열을 이루고 있음을 알 수 있다.

$0.2 \leq x \leq 0.6$ 인 Mössbauer 스펙트럼은 최내각 peak의 선폭에 비하여 최외각 peak의 선폭이 넓으며, $x=0.4$ 인 스펙트럼은 최외각 peak의 선폭이 비대칭적이며 3개의 공명흡수선의 중첩으로 이루어져 있으리라 기대된다.

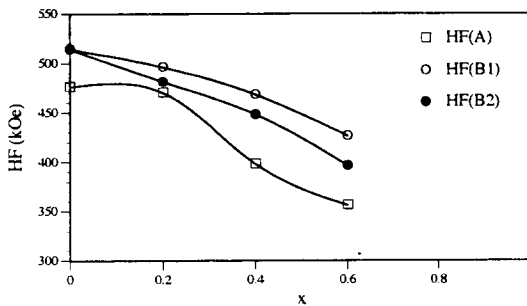


Fig. 7. The magnetic hyperfine field of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x .

비자성 이온인 Zn^{2+} 이 첨가됨으로 인해 A site에 있는 Fe^{3+} 이온이 B site로 이동하게 되며, B site에 있는 Fe^{3+} 이온간의 B-B 초교환 상호작용이 A-B 초교환 상호작용의 크기와 비슷하거나 강하게 작용할때 B site의 스핀 배열은 단순히 일정한 방향을 갖지 못하며, Yafet-Kittel의 스핀 cant 현상이 일어난다 [8]. 이러한 Yafet-Kittel의 스핀 cant 현상은 특히 한쪽 site에 자성이온이 비자성으로 대치되는 경우에 나타난다는 사실이 알려져 있다. 따라서 비자성 이온이 포함된 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) 페라이트의 경우에도 Yafet-Kittel의 자기적 구조로 인한 해석으로 보는 것이 타당하며, B site의 Fe^{3+} 이온의 증가로 인한 $B(Fe^{3+}) - B(Fe^{3+})$ 초교환 상호작용이 상

대적으로 강하게 작용하여 각 site의 스핀배열은 Yafet-Kittel의 자기적 구조를 갖는다. 또한, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트의 초미세 자기장의 Zn 함유량 의존성은 Shrivasta등 [9]이 Fe-Zn 페라이트에서 초미세 자기장의 Zn 함유량 의존성을 Yafet-Kittel의 자기적 구조 도입하여 설명한 Fe-Zn 페라이트와 유사하며, Yafet-Kittel의 자기적 구조를 갖는 Cu-Zn [10], Mg-Zn [11] 페라이트에서 초미세 자기장의 Zn 함유량 의존성과 유사하므로, $0.2 \leq x \leq 0.6$ 에 대하여 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트는 Yafet-Kittel의 자기적 구조를 갖고 있음을 볼 수 있다.

실험결과를 보면, $x \leq 0.6$ 에 대하여 Zn 함유량 x 에 관계없이 B site에서 초미세자기장 HF(B)은 A site에서 초미세자기장 HF(A)보다 큰것은 다음과 같다. 각 site에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 초미세 자기장은 각 site에서 Fe^{3+} 이온의 평균 자기화에 비례하며 Fe^{3+} 이온당 자기화가 A site보다 B site가 크기 때문이다.

Geller에 의하면 $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ 초교환 상호작용은 $Fe^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}$ 초교환 상호작용보다 크다 [12]. $NiFe_2O_4$ 에 대하여 A site의 Fe^{3+} 이온은 12개의 최인접 B site를 갖고 있으며, B site의 반은 Fe^{3+} 이 점령해 있고 나머지 반은 Ni^{2+} 이 점령해 있다. 따라서 A site의 Fe^{3+} 이온은 평균적으로 B site의 Fe^{3+} 이온과 1/2의 자기적결합을 그리고 Ni^{2+} 이온과 1/2의 자기적결합을 갖는다. 하지만 B site의 Fe^{3+} 이온은 6개의 최인접 A site와 6개의 최인접 B site를 갖고 있기 때문에 Fe^{3+} 이온당 자기화가 A site보다 B site가 크다.

Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라, A site의 Fe^{3+} 이온은 평균적으로 B site의 Fe^{3+} 이온과 $(1+x)/2$ 의 자기적결합을, 그리고 Ni^{2+} 이온과 $(1-x)/2$ 의 자기적결합을 가지므로 A site의 자기화는 증가한다. B site의 Fe^{3+} 이온은 A site의 Fe^{3+} 이온과 $(1-x)/2$ 의 자기적결합을 가지므로 B site의 자기화는 감소할 것이다.

하지만, Mössbauer 실험으로 측정된 각 site의 Fe^{3+} 이온에 작용하는 자기장은 Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라 감소하고 있다. 이러한 사실은 자기모우먼트의 선형적 결합으로 설명될 수 없다. Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라 A site의 Fe^{3+} 이온은 B site로 이동하므로, B site의 $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ 초교환 상호작용은 증가할 것이다. 따라서 Yafet-Kittel의 이론에 따라 B site의 자기 모우먼트가 서로 cant될 확률은 증가할 것이다.

자기적 구조는 B site가 두개의 부격자(B1, B2)로 구성된 삼각 배열을 이루고 있음을 가정할때, 기울어진 스핀 구조에 대한 간접적 증거는 자기장과 자기화는 서로 비례하는 사실로부터 다음 근사식에서 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \mu(x) = & \frac{|H_{B1}(x)|}{|H_{B1}(0)|} \\ & \{[(1+x)/2] \mu(Fe^{3+}) + [(1+x)/2] \mu(Ni^{2+})\} \\ & + \frac{|H_{B2}(x)|}{|H_{B2}(0)|} \\ & \{[(1-x)/2] \mu(Fe^{3+}) + [(1-x)/2] \mu(Ni^{2+})\} \\ & - \frac{|H_A(x)|}{|H_A(0)|} (1-x) \mu(Fe^{3+}) \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 $\mu(x)$ 는 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 단위포의 자기 모우멘트, $\mu(Fe^{3+})$ 와 $\mu(Ni^{2+})$ 는 각각 Fe^{3+} 와 Ni^{2+} 의 Bohr 자기 모우멘트(μ_B), $H_A(x)$ 는 A site의 초미세자기장, $H_{B1}(x)$ 와 $H_{B2}(x)$ 는 각각 B site의 초미세자기장이다. $\mu(Fe^{3+})$ 와 $\mu(Ni^{2+})$ 는 각각 $5 \mu_B$ 와 $2 \mu_B$ 이며, $H_{B1}(x)$, $H_{B2}(x)$ 와 $H_A(x)$ 의 측정치로부터 계산한 자기 모우멘트는 Fig. 8과 Table III과 같다.

Table III. Magnetic moment of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite.

x	Magnetic Moment (μ_B)
0	2.0
0.2	3.3
0.4	4.8
0.6	5.5

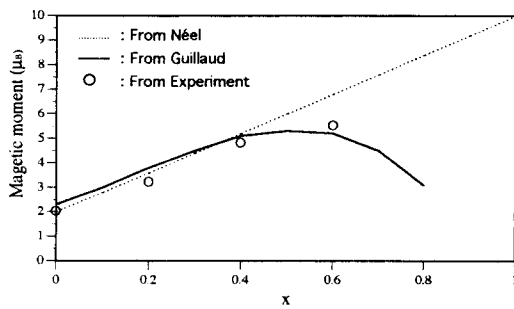


Fig. 8. The magnetic moment of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ as a function of Zn content x .

Mössbauer 효과는 $\langle S_z \rangle$ 의 크기를 측정하므로 기울어진 스핀구조를 갖고 있음을 간접적으로 시사하고 있다. 이러한 사실은 Guillaud와 Savatzky의 NMR 실험결과와 유사하다[3, 13].

Fig. 8에서 실선으로 그려진 곡선은 Guillaud의 실험 결과이며[3], 점선은 A site와 B간의 반평행배열인 Néel의 이론으로부터 그려진 것이다. 원으로 표시된 것은 Mössbauer 실험의 결과로부터 계산된 결과이다.

$0.2 \leq x \leq 0.6$ 의 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 자기 모우멘트는 B-B 초교환 상호작용의 상대적 증가로 스핀이 cant된 Yafet-Kittel의 자기적 구조를 갖는다.

IV. 결 론

본 연구에서 세라믹 소결법으로 제작한 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 페라이트의 실온에서 X-선 회절분석과 Mössbauer 스펙트럼 분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절 실험결과 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트는 Zn 함유량 x 에 관계없이 모두 스피넬 구조를 가지며, x 가 증가됨에 따라 격자상수는 선형으로 증가하며 $8.3111 \text{ \AA} \sim 8.4184 \text{ \AA} (\pm 0.0003)$ 이다. 산소 파라미터는 $x = 0.4 \sim 0.8$ 사이에서 크게 증가하였으며 그 값은 $0.3799 \sim 0.3852$ 이다.
2. Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라 A site와 산소이온사이의 거리 A-O는 증가하며 B site와 산소이온사이의 거리 B-O는 감소하며, A-O거리의 변화율이 B-O거리의 변화율보다 크다.
3. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트의 Mössbauer 스펙트럼은 $0 \leq x \leq 0.6$ 에서는 준강자성, 특히 $x = 0.6$ 은 완화현상을 가지며, $x \geq 0.8$ 은 상자성으로 나타난다.
4. $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 Zn 함유량에 관계없이 B site의 이성질체 이동은 A site의 이성질체 이동보다 크다.
5. $0 \leq x \leq 0.6$ 에 대하여 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 B site의 초미세 자기장은 A site의 초미세 자기장보다 크다. Zn 함유량 x 가 증가됨에 따라 초미세 자기장은 감소하며 A site의 감소율이 B site의 감소율에 비해 크다.
6. $x = 0$ 인 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 Fe^{3+} 이온들은 A site와 B site의 두 site를 점유하며 두 site의 분포비가 1 : 1인 역 스피넬 구조를 갖고 있다.
7. $0.2 \leq x \leq 0.6$ 의 $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 페라이트에서 자기 모우멘트는 $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ 초교환 상호작용의 상대적 증가로 Yafet-Kittel의 자기적 구조인 스핀 cant현상이 일어난다.

참 고 문 헌

[1] L. Néel, Ann. Phys. **3**, 137 (1948).

- [2] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
 [3] C. Guillaud, *J. Phys. Rad.*, **12**, 239 (1951).
 [4] L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 98 (1961).
 [5] J. Danon, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, ed. by L. May, Plenum Press, New York, London (1971) pp. 120 ~ 137.
 [6] J. M. Daniel and Rosencwaig, *Can. J. Phys.*, **48**, 381 (1969).
 [7] A. H. Hudson and H. J. Whitfield, *Mol. Phys.*, **12**, 165 (1967).
 [8] Y. Yaffet and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **87**, 290 (1952).
 [9] C. M. Srivasta, S. N. Shringi and R. G. Srivasta, *Phys. Rev.*, **B14**, 2041 (1976).
 [10] V. U. Patit and R. G. Kulkarni, *Solid State Comm.*, **31**, 551 (1979).
 [11] R. V. Upadhyay and R. G. Kulkarni, *Solid State Comm.*, **48** (8), 691 (1983).
 [12] S. Geller et al, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1525 (1962).
 [13] G. A. Savatzky, F. Van der Woude and A. H. Morrish, *Phys. Rev.*, **187** (2), 747 (1969).

A Study on Magnetic Properties of

$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Ferrite

I. H. Cho, J. S. Yang, E. C. Kim and S. G. Kang

Department of Physics, Yeungnam University, Keyungsan 712-749

(Received 6 November 1996, in final form 3 January 1997)

The magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ have been studied by X-ray diffractometry and Mössbauer Spectroscopy at room temperature. The X-ray diffraction study show that spinel structure is formed in all x, lattice constants linearly increased from 8.3111 Å to 8.4184 Å (± 0.0003) with increasing x from 0 to 1, and oxygen parameter increase with increasing x. Mössbauer spectrum shows that $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0$) has two antiparallel magnetic structure due to Fe^{3+} octahedral site and Fe^{3+} tetrahedral site. $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $0.2 \leq x \leq 0.6$ has magnetic structure of Yafet and Kittel, in particularly, specimen with $x=0.6$ shows relaxation effect. Specimen with $x \geq 0.8$ show paramagnetic quadrupole splitting. The isomer shift is independent of x, but quadrupole splittings decrease with increasing x in the range of $0.8 \leq x \leq 1$, and nuclear magnetic fields decrease with increasing x in the range of $0 \leq x \leq 0.6$. The magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ change from ferrimagnetics to paramagnetics with increasing x.