

In 이온을 첨가한 EuFeO₃의 결정구조 및 자기적 성질

김정기

한양대학교 물리학과, 서울 133-791

서정철

원광대학교 물리학과, 이리 570-749

한은주

수원대학교 물리학과, 화성 445-743

(1994년 10월 29일 받음, 1994년 12월 5일 최종수정본 받음)

Eu(Fe_{1-x}In_x)O₃ ($x = 0, 0.03$ 과 0.05)의 결정구조와 자기적 성질을 상온에서의 X선 회절, Mössbauer 분광학 및 자기이력곡선 측정 방법에 의해서 연구하였다. X선 회절 분석 결과는 모든 시료가 orthorhombic 결정구조를 가지며, 단위포의 체적은 $x = 0$ 을 제외하면 In 농도의 증가에 따라 증가함을 보인다. Mössbauer 스펙트럼은 두 세트 여섯 lines을 갖는다는 가정하에 분석하였다. 분석 결과는 각 세트에서의 초미세 자기장은 x 의 증가에 따라 감소하였다. 본 연구의 시료에서 공명 흡수선의 반폭이 x 의 증가에 따라 증가함은, 측정 data가, Fe³⁺ 이온 주위 z 개의 In³⁺ 이온이 존재할 확률 분포, $nP_z(x)$ 에 비례하는 초미세 구조에 의한 흡수선의 합으로 이루어졌음을 의미한다. 자기이력 곡선 분석에서 M_s 와 H_c 는 각각 x 의 증가에 따라 감소와 증가를 보인다.

I. 서 론

orthoferrite RFeO₃ ($R = \text{rare earth}$)는 결정체 단위포안에 공간군 $Pbnm(D_{2h}^{62})$ 을 이루는 찌그러진 4개의 perovskite 단위로 존재한다[1]. 중성자 회절연구[2]는 대부분의 경우 Fe의 자기능률은 두개의 부격자로 근사할 수 있어, 철은 인접 부격자에 존재하는 여섯개의 철이온과 반강자성 배열을 한다. 또한 반강자성축에 대해서 canted spin 배열을 하기 때문에 반강자성축에 수직인 방향으로 약간의 자기능률을 가져 약강자성 (weak ferromagnetism)을 띈다. 한편 EuFeO₃는 Néel 온도가 662K로 이는 금속 이온들 사이에 강한 상호작용이 존재한다는 것을 의미한다[2]. 이러한 독특한 자기적 성질 때문에 RFeO₃와 R나 Fe 이온자리에 다른 이온을 첨가한 계에 대한 많은 연구가 행하여져 왔다[3-7].

본 연구에서는 orthoferrite인 EuFeO₃에 불순물로 전이금속 In을 첨가한 시료를 본 연구실에서 처음으로 직접 제조하여, 상온에서의 X선 회절, Mössbauer 효과 및 자기능률 측정 방법에 의해서 결정구조 및 자기적 성질을 연구하였다. EuFeO₃에서 시료의 중성법칙을 만족하려면 Eu와 Fe의 이온가는 3+을 가져야 한다. 그렇다면 불순물 In이온은 역시 3+의 원자가를 가져야한다. In³⁺는 전자배위가 [Kr]4d¹⁰으로 비자성이온이다. Eu³⁺, Fe³⁺

나 In³⁺의 이온반경은 각각 1.07, 0.64과 0.81 Å [8]으로 각 이온의 반경은 $R(\text{Eu}^{3+}) > R(\text{In}^{3+}) > R(\text{Fe}^{3+})$ 의 관계를 갖는다. 그러므로 EuFeO₃에서 In³⁺의 자리선호는 물질의 물리적 성질을 결정하는 중요한 인자가 될 것이다. 특히 자기적 성질은 시료내의 이온들사이의 상호작용에 의해서 전적으로 지배됨으로 이온들의 자리선호는 자기적 성질기구의 규명에 필요 불가결의 요소다.

II. 실험

본 연구에서의 다결정 시료 Eu(Fe_{1-x}In_x)O₃ ($x = 0, 0.03$ 과 0.05)는 다음과 같은 직접 합성법으로 제조[9]하였다. 합성에는 Electronic Space Products, Inc. 제품으로 순도가 각각 99.999% 이상인 분말상태인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Eu₂O₃, In₂O₃과 동위원소 Fe⁵⁷을 사용하였다. 10⁻⁴g의 정확도를 갖는 전기 저울에서 적정량 달아 절구로 잘게 갈아가며 잘 섞었다. 잘게 충분히 섞은 분말은 수압기로 6,000kg/cm²의 압력을 가하여 알약 모양으로 만든 후, 로터리 펌프 및 유확산 펌프를 사용하여 10⁻⁵torr의 압력 하에 석영관내에서 진공봉합 하였다. 시료는 본 실험실에서 제작한 정확도 $\Delta T = \pm 0.5$ K인 온도 제어기로 전기로 속에서 열처리 하였다. 균일상의 시료를 얻기 위하여 750℃에서 1일간, 950℃에서 2일간, 1,100℃에서

2일간 가열한 후 20℃/hr로 서서히 상온까지 온도를 내려 열처리를 끝냈다. 필요한 경우 2차, 또는 3차의 열처리를 하였다. 일단 만들어진 시료는 정확한 결정구조와 격자상수를 구하기 위해서 Cu 표적을 갖는 X선 회절기를 사용하였다. Mössbauer 스펙트럼을 얻기 위해서 사용한 분광기는 역학적 등가속도형인 Austin Science Associate, Inc. (ASA) 제품이다. 감마선원은 rhodium 금속에 확산 시킨 10mCi의 Co⁵⁷을 사용하였으며 항상 상온을 유지하도록 하였다. 자기능률 및 자기이력곡선 실험은 vibrating sample magnetometer (VSM) 에 의해서 측정하였다.

Ⅲ. 결과분석 및 논의

Ⅲ. 1. X-ray 회절 분석

다결정 시료 Eu(Fe_{1-x}In_x)O₃ (x = 0, 0.03과 0.05)에 대한 상온의 X선 회절 실험을 행하였다. orthorhombic 결정구조에서 dhkl과 격자상수 a₀, b₀, c₀ 및 Miller 지수 h, k, l 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (1)$$

Table I. Mössbauer spectra fitted to one set of six-line at room temperature for the samples.

No.	Index			1/d ²			THETA
	H	K	L	Exp.	Cal.	Diff.	
1	0	2	0	0.12630	0.13028	3.98493E-03	15.900
2	1	1	2	0.13300	0.13330	3.03648E-04	16.330
3	2	0	0	0.13730	0.13496	-2.34094E-03	16.600
4	0	2	1	0.14290	0.14703	4.13310E-03	16.940
5	1	0	3	0.18570	0.18447	-1.22677E-03	19.400
6	0	2	2	0.19320	0.19728	4.07758E-03	19.810
7	2	0	2	0.20440	0.20195	-2.44829E-03	20.400
8	1	1	3	0.21700	0.21704	4.44596E-05	21.050
9	0	2	0	0.26300	0.26524	2.24400E-03	23.280
10	0	0	4	0.26860	0.26797	-6.29404E-04	23.550
11	0	2	3	0.27730	0.28102	3.71839E-03	23.950
12	2	2	1	0.28610	0.28199	-4.10784E-03	24.350
13	1	1	4	0.33560	0.33428	-1.31840E-03	26.520
14	1	3	2	0.38680	0.39387	7.07351E-03	28.650
15	0	2	4	0.39600	0.39826	2.25553E-03	29.020
16	3	1	2	0.41810	0.40322	-1.48782E-02	29.900
17	2	2	3	0.40990	0.41598	6.07746E-03	29.580
18	1	3	3	0.46990	0.47761	7.71433E-03	31.900
19	0	4	1	0.52280	0.53789	1.50879E-02	33.880
20	2	2	4	0.53370	0.53321	-4.85406E-04	34.280
21	3	1	4	0.61160	0.60420	-7.40028E-03	37.080
22	1	1	6	0.67940	0.66924	-1.01552E-02	39.450
23	2	0	6	0.74060	0.73789	-2.70709E-03	41.560
24	3	1	6	0.94680	0.93916	-7.63703E-03	48.600
25	2	0	7	0.96060	0.95562	-4.98099E-03	49.080
26	4	0	5	0.97950	0.95854	-2.09597E-02	49.720

Std. Dev: 4.02381E-02
Ave. Err: 9.44641E-04

a₀ = 5.444 : b₀ = 5.541 : c₀ = 7.727

본 연구에서는 시료의 정확한 격자상수를 구하기 위해서 식 (1)의 격자상수 a₀, b₀와 c₀를 매개변수화 해서 비선형 최소자승법으로 분석하여 대표적으로 x = 0.03의 결과를 Table 1에 적었다. 이로부터 구한 격자상수 a₀, b₀와 c₀의 값은 x = 0 에 대해서는 각각 5.550, 5.570, 7.731 Å, x = 0.03은 5.444, 5.541, 7.727 Å, x = 0.05는 5.262, 5.752, 7.747 Å이다. 이 결과는 Treves [3]의 x = 0에 대한 결과 5.371, 5.611, 7.686 Å와 비교할 수 있다. 각 시료에 대한 격자상수로 부터 구한 단위포의 체적 V_c는 시료 x = 0를 제외하고는 x의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이는 시료를 구성하는 이온반경과 잘 일치한다[8].

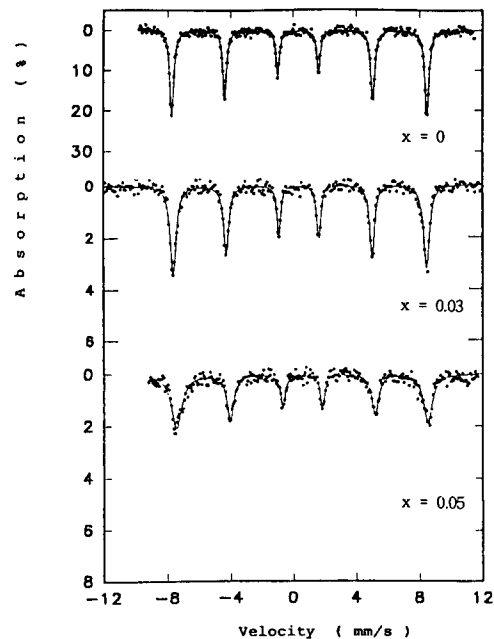


Fig. 1. Mössbauer spectra fitted to one set of six-line at room temperature for the samples.

Ⅲ. 2 Mössbauer 스펙트럼

Fig. 1에는 각 시료에 대한 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 도시하였다. data 분석에서 스펙트럼은 한 set 여섯개의 공명흡수선으로 구성되며, Lorentzian 함수식을 따른다고 가정하여 전산기로 실험치인 점에 맞추었다. 분석에서는 각 흡수선에 대한 Mössbauer 매개변수에 대해서 아무런 구속조건을 주지않았으며, 그 분석결과를 Table 2에 적었다. 이 경우 각 스펙트럼의 첫번째와 여섯번째 흡수선의 반폭치 평균은 x = 0, 0.03과 0.05에서 각

각 0.297, 0.442와 0.725 mm/s 로, x 가 증가함에 따라 증가함을 보인다. 이는 x 의 증가에 따라 시료내의 철핵 주위의 초미세구조에 변화를 의미하는 것이다. 한편 x , 즉 In 이온농도의 증가에 따라 초미세자기장의 평균값은 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 1의 결과는 시료내에 두개 이상의 철자리가 존재한다고 가정할 수 있다. Fig. 2에는 스펙트럼을 두 sets 여섯개의 흡수선을 가정해서 Lorentzian 식(2)에 의해서 분석하여 그 결과를 나타내었다.

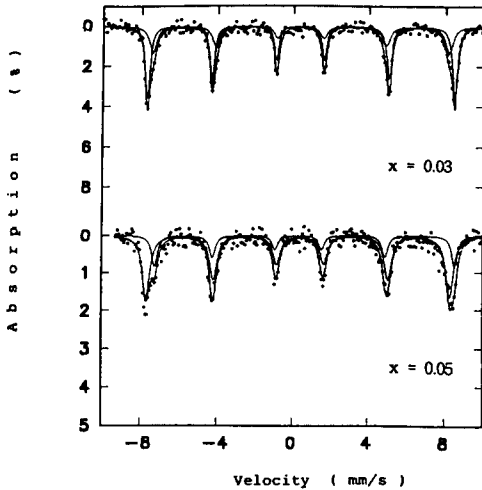


Fig. 2. Mössbauer spectra fitted to two sets of six-line patterns at room temperature for the samples.

$$W(x) = 1 - \frac{0.5}{\pi} \sum_{i,j} \frac{A_{ij} \Gamma_{ij}}{(X - V_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \quad (2)$$

여기서 X 는 각 채널에 대응하는 속도값이고 V_{ij} 는 j 번째 set의 i 번째 공명 흡수선에 대한 중앙채널의 속도값으로 초미세 자기장 H , 전기 사중극자 E_Q , 이성질체 이동 δ , 및 ⁵⁷Fe 핵의 바닥상태와 들뜬상태의 Lande g -factor g_0 와 g_0' 으로 표시된다. 한편 Γ_{ij} 와 A_{ij} 는 각각 공명흡수선의 반폭치와 면적을 나타낸다. data 분석에서 각 set에서의 반폭치는 모두 같도록 하였으며, 스펙트럼의 대칭성을 고려하여 흡수선의 반폭치와 면적은 식 (3) 과 같은 구속 조건을 주어, V_{ij} , Γ_{ij} 와 A_{ij} 를 매개변수화 하여 전산기로 분석 하였다.

$$A_{ij} = A_{kj} : \Gamma_{ij} = \Gamma_{kj} \quad (3)$$

($l = 4 \sim 6, k = 7 - l, j = 1$ 과 2)

Table II. The Mössbauer parameters for the samples.

시료(x)	set	H [kOe]	E_Q [mm/s]	δ [mm/s]	Γ_{kj} [mm/s]
0	1	504.484	0.019	0.357	0.297
0.03	1	500.527	0.017	0.374	0.442
0.05	1	497.821	-0.014	0.537	0.725
0.03	1	501.999	0.019	0.371	0.278
	2	484.100	0.003	0.369	0.458
0.05	1	495.507	-0.067	0.371	0.481
	2	489.854	0.157	0.487	0.364

표 2 에는 그 분석결과를 적었다. 표에서 In 이온의 증가에 따라 초미세 자기장의 값은 감소함을 알 수 있다. 전기 사중극자값은 $x = 0.05$ 시료를 제외하면 철자리의 대칭성은 양호함을 보이며, 이성질체 이동값은 두자리 모두의 철이온가는 3+임을 암시한다. 시료의 전하중성 법칙을 적용하여 Eu^{3+} 와 In^{3+} 를 가정하면, In^{3+} 의 전자 배위는 $[\text{Kr}]4d^{10}$ 으로 $x = 0$ 에서와 동일하다. 표 2에서 두번째 set에서의 반폭치는 첫번째 set의 것 보다 큰 값을 보인다. 이는 Fe^{3+} 이온 주위의 여섯개의 최인접 철 이온자리에 Fe^{3+} 와 In^{3+} 가 무질서하게 분포하기 때문이다. 즉 Fe^{3+} 이온들 주위의 서로다른 이온분포로 인한 초미세구조를 구성하는 공명 흡수선의 확률은 $nP_z(x)$ 에 비례한다 [7,10]. 여기서 n 은 Fe^{3+} 주위의 최인접 철 자리수로 본 시료의 경우는 6이고, z 는 n 가운데 In^{3+} 이온이 차지하는 수를 의미한다.

표 2 에서 보듯이 각 시료에 대한 평균 초미세 자기장은 In 농도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. $x = 0$ 에 대한 결과는 Eibschütz et al. [6]의 결과와 잘 일치한다.

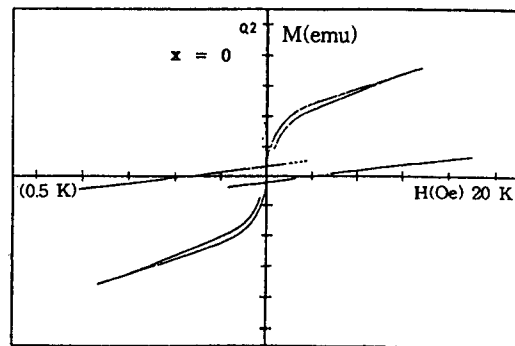


Fig. 3. Magnetic hysteresis curve at room temperature for the sample of $x = 0$.

Table III. The analyzed results of magnetic hysteresis curves for the samples.

x	$H_{max}(kG)$	$M_s(emu/g)$	$M_r(emu/g)$	$H_c(kG)$
0	10.66	0.427	0.066	0.295
0.03	10.45	0.292	0.018	0.312
0.05	10.45	0.288	0.040	0.524

III. 3 자기능률 및 자기이력곡선 분석

Fig. 3 에는 대표적으로 $x=0$ 시료에 대한 상온에서의 자기이력 곡선을 그렸다. 그림에서 보듯이 외부자기장을 10kG 이상 가해도 포화되지 않는다. 이는 시료내의 자성이온들 사이의 교환상호작용이 강함을 의미하며, 시료의 높은 Néel 온도와 잘 일치 한다[2]. Table 3에는 Fig. 3의 분석결과를 적었다. Table에서 H_{max} , M_s , M_r 과 H_c 는 각각 최대 외부자기장, 최대외부장에서 자화, 잔류자화와 항자력을 의미한다. M_s 는 x 의 증가에 따라 감소하는 반면 H_c 는 증가하는 경향을 보인다. 각 시료에서의 자화값은 대단히 작은값을 갖는데, 이는 본 연구의 시료가 orthoferrite 구조에서 보이듯이 반강자성[2]이 우세함을 암시하는 것이다. 시료의 거시적인 자성은 시료내의 자성이온이 갖는 자기능률의 방향과 그 크기 및 결정의 이방성과 같은 여러인자에 의해서 좌우 되기 때문에 앞의 Mössbauer 효과 측정에서와 같이 명확한 자성의 기구를 주지 못한다. 그러나 실용적인 면에서 자성을 이해하는데 있어 중요한 정보를 제공하기 때문에 그 중요성은 무시할 수 없다.

본 연구는 한양대학교의 재정지원에 의해서 이루어 졌으며, 자기능률 측정에 도움을 준 동양화학 연구소 소장 홍양기 박사에게 감사를 포함한다.

참 고 문 헌

- [1]. S. Geller, J. Chem. Phys., **24**, 1236(1956).
- [2]. W. C. Koehler and E. O. Wollan, J. Phys. Chem. Solids, **2**, 100(1957).
- [3]. D. Treves, Phys. Rev., **125**, 1843(1962).
- [4]. Z. M. Stadnik and E. de Boer, Solid State Commun., **50**, 335(1984).
- [5]. Yu D. Tretyakov, A. R. Kaul, and V. K. Portnoy, High Temperature Science, **9**, 61 (1977).
- [6]. M. Eibschütz, S. Shrickman, and D. Treves, Phys. Rev., **136**, 562(1967).
- [7]. Yoshikazu Nishihara, J. Phys. Soc. Japan, **38**, 710(1975).
- [8]. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst., **14**, 1221(1969).
- [9]. J. G. Kim, Y. J. Kim, and Y. K. Hong, J. Sing. Phys., **8**, 53(1991).
- [10]. J. M. D. Coey and G. A. Sawatzky, J. Phys. C : Solid State Phys., **4**, 2386(1971).

The Crystallographic and Magnetic Properties of EuFeO₃ Doped with In ions

J. G. Kim

Department of Physics, Hanyang University
Seoul, 133 - 791

J. C. Sur

Department of Physics, Wonkwang University
Iri, 570 - 749

E. J. Han

Department of Physics, Suwon University
Whasung, 445 - 743

(Received 29 October 1994, in final form 5 December 1994)

The crystallographic and magnetic properties of $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)\text{O}_3$ ($x = 0, 0.03$ 과 0.05) have been studied by the methods of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and magnetic hysteresis measurement at room temperature. The X-ray results show that the samples have a crystal structure of orthorhombic and unit cell volume of the crystal with the exception of the sample of $x = 0$ increases as increasing the In concentration. In the analysis assuming two sets of six-line of Mössbauer spectra, it is found that the magnetic hyperfine field in each of sets decreases increasing x . The linewidth of the absorption lines for the samples increased as increasing x . This implies that the data involve a sum of several hyperfine patterns which have intensity being proportional to $nP_z(x)$, the probability of an environment with z such Fe neighbors. The magnetic hysteresis curves show decrease of M_s and increase of H_c of the samples with increasing x .