

## 비자성 이온이 첨가된 적철광의 자기상 변환 연구

김 정 기

한양대학교 자연과학대학 물리학과

### A Study on the Magnetic Transition of Hematite doped with Nonmagnetic Ions

J. G. Kim

Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791

초 록 다결정  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0$ 과  $0.02$ )의 자기상 변환을 Mössbauer 분광방법에 의해서 연구하였다. 연구결과 분석은 시료가 각 온도에서 반강자성과 약강자성 두개의 자기상이 공존한다는 가정하에서 행하였다.  $x=0$  시료에서의 초기세 자기장과 사중극자 분열값은 온도 증가에 따라 일관성 있게 감소하는 반면,  $x=0.02$  시료에서 온도 변화에 따른 Mössbauer 매개변수의 비정상적인 변화의 원인은 여러인자에 의해서 좌우되지만,  $x=0$  시료와 비교할 때 주된 인자는 결정내의 양이온 자리에 위치하는  $\text{Fe}^{3+}$  와  $\text{In}^{3+}$  이온의 무질서한 분포로 설명할 수 있다.  $x=0$  과  $0.02$  시료와 자기상 변환온도를 각각  $257 \pm 3$ 과  $205 \pm 3\text{K}$ 로 결정하였다.

**Abstract** The Magnetic phase transition of the polycrystalline samples  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$  ( $x=0$  and  $0.02$ ) has been studied by the method of Mössbauer spectroscopy. The data were analyzed under the assumption of the coexistence of two magnetic phase in the samples. It is found that the magnetic hyperfine field and quadrupole splitting for the sample of  $x=0$  decreased smoothly, but exceptionally those for the sample of  $x=0.02$  showed the fluctuation as increasing the temperature in each phase, so that the phase in the sample of  $x=0.02$  cannot be separated successfully. As comparing the results with those of  $x=0$  the abnormal change in Mössbauer parameters for the sample of  $x=0.02$  can be explained by random distribution of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{In}^{3+}$  ions over the cation sites in crystal. It is determined the magnetic transition temperature for the sample of  $x=0$  and  $0.02$  to be  $257 \pm 3$ , and  $205 \pm 3\text{K}$ , respectively

### 1. 서 론

적철광( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )의 결정 구조는 rhombohedral 공간군  $D_{3d}^6$ 을 형성하면서 격자상수  $a_0$ 와  $c$  각은 각각  $5.424 \text{ \AA}$ 과  $55.283^\circ$ 이다<sup>1)</sup>. 중성자 회절 실험<sup>2)</sup>에서 자기상 전이점  $T_M$  ( $T_M = 260\text{K}$ ; Morin 전이온도라 칭함) 이하에서의 자기능률(magnetic moment)은 trigonal[111] 방향을 향하고,  $T_M < T$ 의 온도 범위에서 자성원자의 스핀은 (111) 평면에 놓이는 spin-flip 현상을 나타낸다. 자기능률의 방향은 시료가 갖는 자기적 성질을 크게 좌우한다. 이러한 자성이온의 스핀 방향에 따라서,  $T_M > T$  온도영역에서는 반강자성(antiferromagnetism)을 나

타내며,  $T_M < T$ 의 온도 영역에서는 약강자성(weak ferro-magnetism)을 띤다<sup>3~5)</sup>. 이러한 자기상의 변환 과정에서  $8 \sim 9 \text{ kOe}$ 의 내부 자기장 변화를 동반한다<sup>4~5)</sup>. 지금까지  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 spin-flip에 의한 자기상 변환을 규명하기 위해서 많은 연구가 행하여져 왔다<sup>6~10)</sup>. 이러한 연구에서 Fe 이온 대신에 불순물을 첨가하는 경우에 불순물 이온 종류에 따라 자기상 변환에 큰 영향을 준다. Besser et al.은 이러한 효과를 비등방성(anisotropy) 이론으로 설명하였다<sup>11)</sup>. Mössbauer 효과 방법은 불순물이 자기상 전이에 끼치는 요인을 주는 스핀 방향에 관한 정보를 찾아내는데 매우 유용한 도구로 알려져 있다.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 In<sup>3+</sup>를 첨가한 시료 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.14)에 대한 Mössbauer 효과 방법을 이용한 자기상변환 연구에서<sup>10)</sup> 계의 결정구조는 trigonal 결정구조로서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조와 같으며, x ≤ 0.02인 영역에서 x값이 증가함에 따라 두개의 자기상이 공존하는 온도 범위가 넓어졌고, Morin 전이 온도는 x가 증가함에 따라 감소한다. 또한 x > 0.02인 영역에서는 Morin 전이가 나타나지 않았다. 특히, x = 0.02 시료에서는 x = 0와 달리 자기상 내지는 여타상(phase)의 공존 여부에 관한 정보를 제공하는 Mössbauer 스펙트럼의 첫번째와 여섯번째 흡수선의 반폭(half-width) 평균값은 온도를 액체 질소 온도까지 내려도 계속 증가하는 경향을 보였다. 이는 액체질소 온도에서도 단일상을 갖지 않고 두 상이 공존함을 의미한다. 그러나 x = 0나 이에 불순물 전이금속을 첨가한 계에 대한 연구는 공존영역에서 두상의 평균값을 고려한 연구들<sup>7-10)</sup>이 주종을 이룬다. 그러나 상변환 기구의 정확한 정보를 얻기 위해서는 공존상을 분리해서, 각 상이 온도 변화에 따라 변해가는 과정을 관찰하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0와 0.02) 계의 자기상 공존영역에서 물질의 미시적 연구에 탁월하고 기술적으로 측정방법이 많이 개선된 Mössbauer 분광의 매개변수인 초미세자기장, 사중극자 분열과 이성질체 이동의 향으로 관측하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서의 다결정 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0과 0.02)는 아래와 같은 직접 합성법으로 제조한 시료를 사용하였다. 즉, 합성에는 Electronic Space Products, Inc. 제품으로 순도가 각각 99.999% 이상인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 10<sup>-4</sup>g의 정확도를 갖는 전기 저울에서 적정량 달아 절구로 잘게 갈아가면 잘 섞였다. 잘게 충분히 섞은 분말은 수압기로 6,000N/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 알약 모양으로 만든 후, 로터리 펌프 및 유확산 펌프를 사용하여 10<sup>-5</sup> torr의 압력하에 석영관내에서 진공봉합 하였다. 시료는 본 실험실에서 제작한 정확도 ΔT = ±0.5K인 온도 제어기로 전기로 속에서 열처리 하였다. 균일상의 시료를 얻기 위하여 750°C에서 1일간, 950°C에서 2

일간, 1,100°C에서 2일간 가열한 후 20°C/hr로 서서히 상온까지 온도를 내려 열처리를 끝냈다. 필요한 경우 제2차, 또는 3차의 열처리를 하였다<sup>10)</sup>.

본 연구에서 Mössbauer 스펙트럼을 얻기 위해서 사용한 분광기는 역학적 등가속도형인 Austin Science Associate, Inc.(ASA) 제품이다. ASA-6800 computer의 clock이 주기적 신호를 발생시키면, 이를 시작으로 톱니파형 신호가 나온다. 이 톱니파형은 적분회로를 거쳐 포물선 파형이 된후 전력 증폭기에서 강한 전류신호로 바뀌어 transducer의 추진용 coil로 입력된다. coil에는 수직으로 자기장이 작용하기 때문에 transducer의 동축은 등가속도 직선운동을 하게된다. 그러나 전기적 신호에 의한 등가속도 운동이 완전한 역학적 운동으로 전환되기 위해서, 동축에 pickup coil을 감아 이 coil에 유도된 전기신호를 negative feedback시켜 불안정한 역학적 운동을 보완시킬 수 있도록 설계되었다. 동축 끝에는 감마선원이 부착되어 동축의 직선 운동에 의해서 Doppler 효과에 의한 부가적인 에너지를 얻은 감마선이 시료에 공명 흡수된다. 시료를 투과한 여분의 감마선은 검출기에 의해서 전기적 신호로 바뀐 후 증폭된다. 증폭된 전기적 신호는 ASA-6800 computer의 각 채널에, 지정된 에너지만을 갖는 digit 형태의 신호로 쌓이게 된다. 감마선원은 rhodium 금속에 확산시킨 10 mCi의 Co<sup>57</sup>을 사용 하였으며 항상 상온을 유지하도록 하였다. 시료의 온도조절은 chromel-alumel 열전대를 시료 부착기에 달아, 오차 범위가 ΔT = ±0.5K인 ASA의 온도조절기로 제어하였다.

## 3. 결과분석 및 논의

본 연구에서 사용된 다결정 시료인 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0와 0.02)에서, x = 0에 대한 시료는 자기상 변환이 일어나기 시작하는 온도영역<sup>5,10)</sup>인 230~260K, x = 0.02 시료는 자기상 공존 및 약강자성을 나타내는 온도영역<sup>10)</sup>인 80~285K의 온도 구간에 대해, 온도이력(thermal hysteresis)효과<sup>4)</sup>를 피하기 위해서 온도를 올리면서 Mössbauer 스펙트럼을 얻었다. 각 시료에 대한 스펙트럼은, 자기상 공존 온도영역을 정확히 분리해 내기 위하여 위에

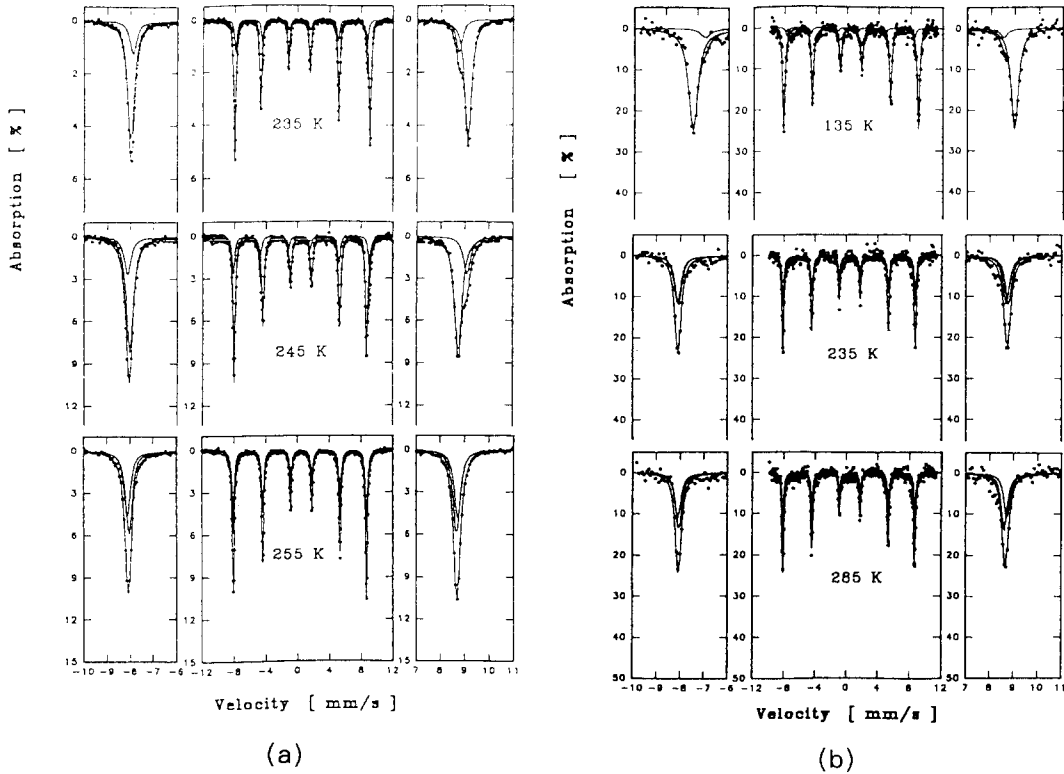


Fig. 1. Mössbauer spectra for the samples of (a)  $x=0$  and (b) 0.02.

표시한 전 온도구간에 대해서 두 세트 여섯개의 공명 흡수선으로 분석하였다. Fig. 1에는 대표적인 몇 개의 Mössbauer 스펙트럼에 대한 분석결과를 보였다. 모든 스펙트럼은 여섯개의 두 세트 공명 흡수선을 갖는 초미세 형태(hyperfine patterns)로 구성되어 있다. 그림에서 점은 측정값이고, 실선은 Mössbauer 스펙트럼의 각 흡수선이 Lorentzian 함수식(1)을 따른다고 가정해서 얻은 측정값에 대응하는 함수값이다. 그림에서 온도를 표시한 스펙트럼 좌우에 그린 공명 흡수선은 두세트 스펙트럼의 첫번째와 여섯번째 흡수선을 확대해서 나타낸 그림이다.

$$W(X) = 1 - \frac{0.5}{\pi} \sum_{ij} \frac{A_i G_{ij}}{(X - V_{ij})^2 + (G_{ij}/2)^2} \quad (1)$$

여기서  $X$ 는 각 채널에 대응하는 속도값이다.  $V_{ij}$ 는  $j$ 번째 set의  $i$ 번째 공명 흡수선에 대한 중앙 채널의 속도값으로 초미세 자기장  $H$ , 전기 사중극자 상호작용 에너지 또는 사

중극자 분열  $E_Q$ , 이성질체 이동  $\delta$ , nuclear magneton  $\mu_N$  및  $Fe^{57}$  핵의 바닥 상태와 들뜬 상태의 Lande  $g$ -factor  $g_0$ 와  $g_1$ 로 표시하면 식 (2)와 같다.

$$\begin{aligned} V_{1j} &= \delta + E_Q + (3g_1 + g_0)\mu_N H/2 \\ V_{2j} &= \delta - E_Q + (g_1 + g_0)\mu_N H/2 \\ V_{3j} &= \delta - E_Q + (g_0 - g_1)\mu_N H/2 \\ V_{4j} &= \delta - E_Q - (g_0 - g_1)\mu_N H/2 \\ V_{5j} &= \delta - E_Q - (g_0 + g_1)\mu_N H/2 \\ V_{6j} &= \delta + E_Q - (3g_1 + g_0)\mu_N H/2 \end{aligned} \quad (2)$$

( $j=1, 2$ )

여기서

$$E_Q = e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) / 8 \quad (3)$$

이다. 식(3)에서  $Q$ ,  $eq$ ,  $\theta$ 와  $\phi$ 는 각각  $Fe^{57}$ 핵의 사중극자 능률, 철핵 자리에 세운 주축  $z$  방향의 전기장구배 텐서(electric field gradient tensor) 및 전기장구배 텐서와 초미세 자기장과의 사이의 방위각이다. 식 (1)에서  $G_{ij}$ 와  $A_{ij}$

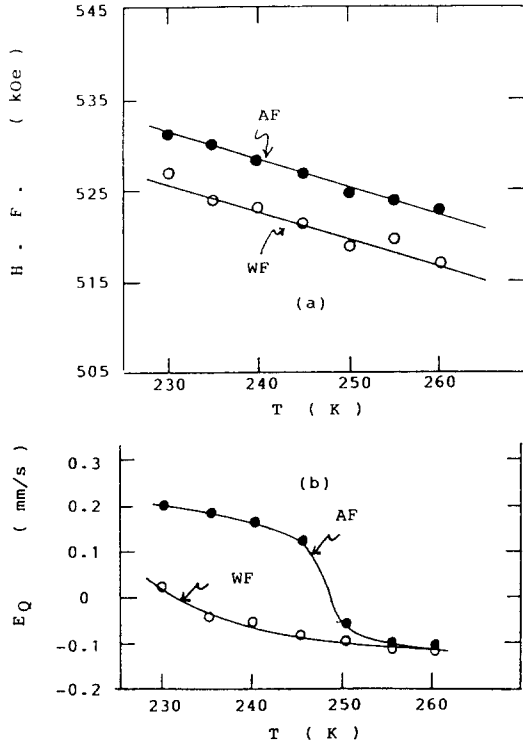


Fig. 2. Temperature dependence of (a) H. F. and (b)  $E_Q$  for the sample of  $x=0$ .

는 각각 공명흡수선의 반폭과 면적을 의미한다. data 분석에서는 식(4)의 구속조건을 주어, 최적 상수  $a$ 와  $b$ 를 포함한  $V_{ij}$ ,  $G_{ij}$ ,  $A_{ij}$ 를 매개변수화하여 전산기로 실험값에 맞추었다.

$$G_{ij}=a \quad \text{for all } i \text{ and } j$$

$$A_{ij}=A_{i2} * b \quad (i=1\sim 6) \quad (4)$$

스펙트럼 분석에서 두 시료의 이성실체 이동값  $\delta$ 는 측정 온도 구간에서 0.25~0.48mm/s의 값을 갖는다. 이는 Fe의 이온가가 3+<sup>10)</sup>임을 암시하는 것으로, 시료의 전하중성 범칙에 의해서 In의 이온가는 3+가 되어야 한다. In<sup>3+</sup> 이온의 전자배위는 4d<sup>10</sup>으로 비자성(nonmagnetic)이온이다.  $T_M > T$  온도구간에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 Fe 자리에서의 전기장 구배는 trigonal [111] 축 방향에 놓인다<sup>3-5)</sup>. spin-flip이 동일 평면상에서 일어난다고 가정하면 식(3)은

$$E_Q = e^2qQ(3\cos^2\theta - 1)/8 \quad (5)$$

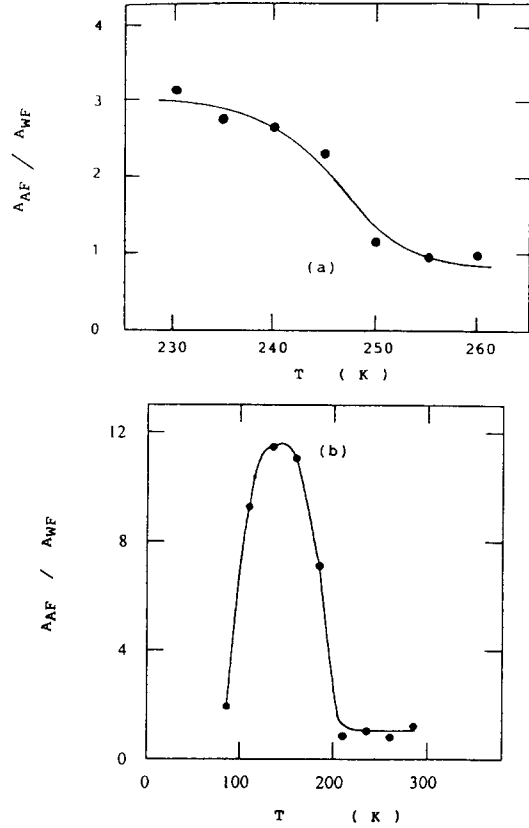


Fig. 3. Temperature dependence of  $A_{AF}/A_{WF}$  for the samples of (a)  $x=0$  and (b) 0.02.

이 된다. 이 때 스핀이 trigonal [111]축과 나란하면(반강자성),  $E_Q$ 는  $e^2qQ/4(\theta=0^\circ)$ 이며, 스핀이 (111) 평면에 놓일때(약강자성),  $E_Q$ 는  $-e^2qQ/8(\theta=90^\circ)$ 이다. 이는 자기상 변환에서, 시료내 자성이온의 스핀은 trigonal [111] 축에서 이 축과 직각을 이루는 방향으로 회전함을 의미한다<sup>10)</sup>. 한편 자기상 변환 전후에서 두 자기상의 초미세자기장 차이는 8~9 kOe<sup>4,5)</sup>이다. data 분석은 Fig. 1의 스펙트럼에서 보듯이, 서로 다른 초미세 구조를 갖는 공명흡수선의 중첩에 의해서 구성된다. 그러므로 각 set 스펙트럼의 구별은 위에서 언급했듯이 온도를 증가 시키면서 취한 각 스펙트럼에서의 초미세 자기장과 전기 사중극자 분열값이 반강자성상에서의 값과 가까운 값을 가지면 AF로, 약강자성상에서의 값과 가까우면 WF로 이름 붙혀 표기하였다. Fig. 2(a)와 (b)에는  $x=0$  시료에 관한 각 온도에서의 초미세 자기장(magnetic hyperfine field)  $H$  (H. F. 로 표

기)와 사중극자 분열값  $E_0$ 를 위의 구분법에 따라 AF와 WF로 구분해서 data 점을 따라 실선으로 그린 것이다. Fig. 2(a)에 보인 초미세 자기장은 두자기상의 공존 온도 영역에서 온도 변화에 따라 일차적으로 변하며, 두자기상 사이의 초미세 자기장의 차이는 약 5 kOe를 보인다. 이는 시료가 각각 반강자성과 약강자성일때 갖는 초미세 자기장의 차 8.3 kOe<sup>4)</sup>와 비교된다. 반면 Fig. 2(b)에 보인 전기 사중극자분열은 230K의 AF와 WF의 경우, 각각 0.2mm/s와 0.02mm/s 값에서 감소하기 시작하여 약 257K 근처에서 부터는 두자기상의 값은 공통적인 -0.1mm/s에 포화됨을 관측할 수 있다. 230K에서 AF의 값과 260K에서의  $E_Q(230K)/E_Q(260K)$ 의 절대값이 2로 이론식 (5)에 의한 값과 잘 일치한다. 이 결과는 230K의 AF는 반강자성상이며, 260K는 약강자성상임을 암시하는 것으로 선행 연구<sup>4,5)</sup>와 잘 일치한다. 더 나아가,  $e^2qQ$ 값은 온도 변화에 무관하며<sup>4)</sup>,  $E_0=0.2\text{mm/s}$ 가  $\theta=90^\circ$ 와 대응된다면, 230K에서 WF의  $E_0=0.02\text{mm/s}$ 가  $\theta=50.77^\circ$ 을 의미한다. 즉, WF에서의 스핀은 trigonal [111] 축과  $50.77^\circ$ 를 유지하다가, 약강자성상인  $E_0=-0.1\text{mm/s}$ 로 포화된다. Fig.3 (a)은 온도에 따른 AF와 WF에 대한 면적의 비를 도시한 것이다. Fig.2(b)와 3(a)에서 보인  $x=0$  시료에 대한 매개변수 값들은 온도 증가에 따라 연속적으로 변해가는 과정을 명료하게 보여준다.

$x=0$  시료에서는 AF와 WF에서의 매개변수들이 연속적으로 변해가는 반면,  $x=0.02$ 에서는 이러한 값들이 일관성을 갖지 않고 예측할 수 없이 온도 변화에 따라 심한 요동을 보였다. Fig. 3(b)에는 요동이 심하지 않은 초미세 자기장만을 기준해서 큰 자기장 값을 갖는 스펙트럼을 AF, 작은값은 WF로 해서 그 면적비를 나타냈다. 그림에서 보듯이 약 200K 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 보이나 200K 이하의 온도에서는 예측할 수 없는 결과를 보인다. 그런고로  $x=0.02$ 는  $x=0$  시료와 같은 구분법을 사용하지 않고, 각 스펙트럼이 갖는 매개변수중 상태의 존재확률 척도인 면적  $A_i$ 의 합을 구분기준으로 사용하여 그 결과를 Fig. 4(a)와 (b)에, Fig. 2에서와 같이 초미세 자기장과 사중극자 분열값의 온

도 의존성을 나타냈다. 그림에서 large와 small은 분석한 스펙트럼의 면적  $A_i$ 의 합이 큰 것과 작은 것을 의미한다. 그림에서 우세한상(dominant phase) 또는 cluster는 온도에 따라 일관성 있게 변해가는 반면, 작은상은 예측할 수 없는 변화를 보이다가 온도  $205 \pm 3\text{K}$ 부터는 두 cluster의 phase가 일치함을 보인다. 이는  $x=0$  시료와 마찬가지로 이 온도 이상의 온도 영역에서는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 갖는 spin은 trigonal (111) 평면에 놓이게 됨을 의미한다.

Fig. 2(a)의 260k 근처에서 초미세 자기장이 포화되지 않고, 각시료의 약강자성 온도영역에서  $A_{AF}/A_{WF}$  값이 거의 1인 값을 갖는 결과는 의문으로 남는다. 각 set 스펙트럼에서 초미세 자기장은 식(2)에서 보인바와 같이 스펙트럼의 첫번째와 여섯번째 흡수선의 중앙 채널 값의 차로 부터 구한다. 앞에서도 언급했지만, Fig. 1의 좌우에 그린 공명 흡수선의 비대칭성 또는 반폭치의 불일치는 한개 이상의 초미세구조가 중첩해서 존재함을 의미한다. 공명 흡수선의 비대칭성은 이론적으로 스핀-스핀, 스핀-격자, 스핀파나 Jahn-Teller 찌그러짐에 의한 복합적인 이완(relaxation)효과에 연유한다<sup>12)</sup>. 물론 온도에 따라 그 크기의 차이는 있지만 전이점 이하의 온도에서도 이완효과의 존재는 예상할 수 있다. 그러나 실제로 Fig. 1에서 보듯이 약강자성 온도영역에 대한 스펙트럼은 한 세트의 공명흡수선으로 근사할 수 있음을 보여준다<sup>10)</sup>. 이는 Fig. 2(b)의 260K와 Fig.4의 약강자성 온도영역에서의 결과와도 잘 일치한다.

$x=0.02$ 에서 비정상적(abnormal)인 결과는 각 cluster의 구성요소에 대한 여러 인자-시료 내에서 국소적인 온도 및 불순물 이온농도의 불균일성(nonuniformity)이나 grain과 입자 크기(particle size) 및 시료내  $\text{Fe}^{3+}$  주위에 존재하는 불순물 이온들의 무질서한 분포에서 오는 초미세 구조의 변화<sup>13-15)</sup>등-에서 그원인을 찾을 수 있겠다. 그러나 앞서  $x=0$ 의 결과나 선행연구<sup>9,10)</sup>는 시료내의 무질서한 이온분포에 의한 인자들을 제외한 다른 인자들을 측정 오차 범위내에서 무시할 수 있음을 보여준다. Salugin et al<sup>7)</sup>은 불순물이온 증가에 따른 공존 온도 영역폭의 증가는 시료내 불순물 이

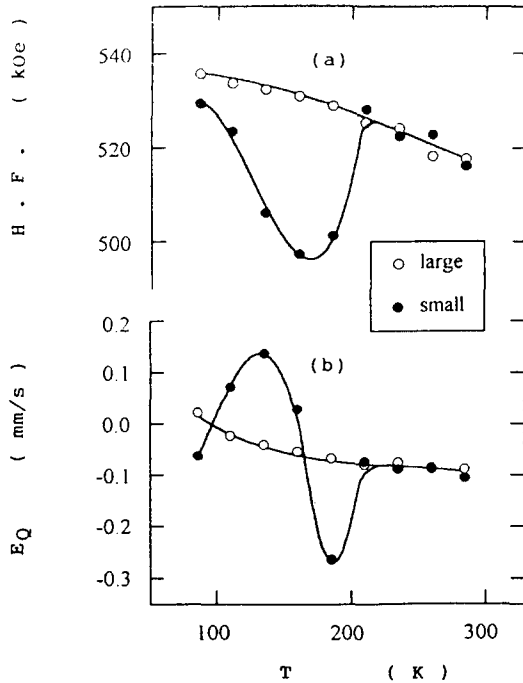


Fig. 4. Temperature dependence of (a) H. F. and (b)  $E_Q$  for the sample of  $x=0.02$ .

온들의 무질서한 분포로 설명했으나, 그의 연구가 선행 연구<sup>10)</sup>와 같이 평균값에 의한 결과라는 사실을 감안하고, 본 연구 방법과의 차이를 고려한다면, 물론 충분한 후속 연구가 이루어져야 하겠지만,  $x=0.02$ 에서 비정상적 (abnormal)인 결과는 시료내의 이온분포가 주된 원인이라는 결론을 얻는다. 시료에서의 초미세 patterns은  $Fe^{37}$  핵 주위의 최인접 이온 종류에 따라 좌우된다. trigonal 결정에서 철 주위에는 최인접한 여섯개의 양이온 자리를 갖는다<sup>15)</sup>. 만약  $x=0.02$  시료에서  $Fe^{3+}$ 와  $In^{3+}$  이온들이 결정의 양이온 자리에 임의로 분포한다고 가정하면, 분포 확률은 식(6)와 같은 이항분포 (binomial distribution) 식으로 주어진다. 이러한 이온 분포를 불순물을 포함하지 않는 순수한  $x=0$  시료에서는 고려되지 않는다.

$$P_n(z) = \frac{n!}{z!(n-z)!} (1-x)^{n-z} x^z \quad (6)$$

여기서  $n$ 은 철이온 주위의 최인접한 양이온 자리수로, 본 연구의 경우  $n=6$ ,  $z$ 는  $n$ 개의

자리 가운데  $In^{3+}$  이온수를 의미한다. 표 1에는 참고적으로 이온 분포의 이해를 돕기 위해서  $x=0.02$  대한  $P_n(z)$ 의 값을 적었다.

Table 1. The values of binomial distribution for  $x=0.02$

x	z	0	1	2	3	...
0.02		0.88584	0.10847	0.00553	0.00015	...

그런고로 초미세 patterns 각각의 공명흡수선은  $P_n(z)$ 의 값에 비례하는 면적 또는 존재 확률을 갖는다. 표에서 만약 나머지 분포확률은 무시하고  $z=0$  과 1인 경우만을 고려한다면 Mössbauer 스펙트럼은 표에서 보듯이 존재확률이 각각 88.6과 10.8%의 면적을 갖는 두개의 hyperfine patterns으로 구성될 것이다.  $x=0$  시료에서 보았듯이 서로 다른 자기상 내지는 두 cluster의 공존까지는 고려한다면 적어도 네개의 patterns이 존재할 수 있다.  $j=4$ 에 대한 스펙트럼의 분석에서 필요로 하는 매개변수들을 찾아내는 것이 용이하지 않아 본 연구에서는 제외하였다. 본 연구 결과로부터,  $x=0$ 와 0.02에 대한 자기상변환 온도인 Morin 온도를 각각  $T_M=257 \pm 3$ 와  $205 \pm 3$ K로 결정할 수 있었다.  $x=0$  시료의 경우 선행 연구결과<sup>3,4)</sup>와 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

다결정 시료  $(Fe_2O_3)_{1-x}(In_2O_3)_x$  ( $x=0$ 와 0.02)의 자기상 변환에 대한 연구는, 정확한 자기상 공존 온도 영역의 분리를 위해서  $x=0$ 에 대한 시료는 자기상 변환이 일어나기 시작하는 온도영역인 230~260 K,  $x=0.02$  시료는 자기상 공존 및 약강자성을 나타내는 온도영역인 80~285 K의 온도 구간에 대하여 두 세트 여섯개 흡수선의 중첩으로 이루어졌다는 가정하에서 Mössbauer 스펙트럼을 분석하였다. 시료의 이성질체 이동값  $\delta$ 는 측정 온도 구간에서 0.25~0.48mm/s의 값을 갖는다. 이는 Fe의 이온가가 3+<sup>10)</sup>임을 암시하는 것으로, 시료의 전하중성 법칙에 의해서 In의 이온가는 3+가 되어야 한다.  $In^{3+}$ 이온의 전자배위는 4d<sup>10</sup>으로 비자성(nonmagnetic)이온이다. 이는 자기상 변환과정에서 시료내 이온들의

전하는 불변임을 의미한다.  $x=0$  시료는 230 K에서 trigonal [111] 축에 대해서 스핀이 각각  $\theta=90^\circ$ 와  $50.77^\circ$ 인 두개의 cluster로 나뉘어진다.  $x=0.02$  시료에서 존재 확률이 작은 상에 대한 초미세 자기장과 사중극자 분열값의 온도 의존성이 비정상적인 변화를 보이는 것을 제외하고,  $x=0$ 와 0.02 시료에서 초미세 자기장과 전기 사중극자 분열값의 온도 의존성은 온도 증가에 따라,  $x=0$  시료는  $257 \pm 3K$ , 0.02 시료는  $205 \pm 3K$ 에서 동일한 약강자 성상을 갖는 cluster로 변해가는 과정을 명료하게 보여준다.  $x=0.02$ 에서의 비정상적인 변화는,  $x=0$ 와 선행연구 결과<sup>10)</sup>를 비교할 때, 시료내의 이온분포가 주된원인으로 사료된다.  $x=0$ 와 0.02 시료에서의 Morin 전이온도는 각각  $257 \pm 3K$ 와  $205 \pm 3K$ 로 결정하였다. 본 논문의 자기상 변환에 대한 미시적인 연구 결과는 (1)시료의 정확한 자기상 전이 온도를 구할 수 있는 방법의 제시, (2)선행연구<sup>10)</sup>에서는 자기상 변환 온도구간에 대한 한 set 스펙트럼에 의한 평균값으로 분석한 반면, 본 연구에서는 두 set 근사 방법을 사용하였으며, (3)spin-flip의 구조를 이해하는 중요한 단서를 제공하였다는 점에서 그 의의를 찾을 수 있다. 그러나 심도 있는 상변환 구조를 규명하기 위해서는 다양한 연구 방법과 단결정 시료에 의한 후속 연구의 필요성이 요구된다.

#### 감사의 글

본 연구에서는 1995년도 한양대학교의 연구비 지원에 의해서 이루어졌으며, 이에 감사를 표한다.

#### 참 고 문 헌

1. E.J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950)
2. C.G Shull, W.A. Strauser, and E.O Wollen, Phys. Rev. **83**, 333 (1955)
3. F. Van Der Woude, Phys. Stat. Sol. **17**, 417 (1966)
4. L. Tobler, W. Künding, and L. Savic, hyperfine Interaction **10**, 1017 (1981)
5. J.G. Kim, New Phys. (Korean Phys. Soc.) **26**, 134 (1986)
6. D.E. Cox, W.J. Takei and G. Shirane, J. Phys. Chem. Solids **24**, 405 (1963)
7. A.N. Salugin, V.A. Povitskii, M.V. Filin, N. V. Elistratov, and A.F.Pismarov, Sov. Phys. Solid State **17**, 1179 (1975)
8. V.A. Povitskii, A. N. Salugin, E.F. Makarov, and Yu. V. Baldokhin, Sov. Phys. Solid State **18**, 958 (1956)
9. E. Savb and E. Kren, J. Mgn. and Mgn. Matter **14**, 184 (1979)
10. J.G Kim, Y.J. Kim, and Y.K. Hong, Sing. J. Phys. **8**, 53 (1991)
11. P.J. Besser, A.H. Morrish, and C.W. Searle, Phys. Rev. **153**, 632 (1967)
12. J.A.Tjon and M.Blume, Phys. Rev. **165**, 446 (1968)
13. A.B. Kalyamin, B.G.Lure, and A.A. Marshak, Sov. Phys. Solid State **14**, 3083 (1973)
14. T.R.C.Nininger, Jr. and D.Schroer, J.Phys. Chem. Solids **39**, 137 (1978)
15. J.M.D. Coey and G.A. Sawatzky, J. Phys. C : Solid St. Phys. **4**, 2386 (1971)