

다결정 (Fe, In, Eu)₂O₃ 계의 자기적 성질에 관한 연구

김정기

한양대 물리학과

서정철

원광대 물리학과

한은주

수원대 물리학과

홍양기

동양화학(주)

(1991년 4월 4일 받음)

다결정 (Fe₂O₃)_{1-x-y}(In₂O₃)_x(Eu₂O₃)_y(x=0.01, y=0.02과 x=0.02, y=0.03)의 자기적 성질을 X선 회절, Mössbauer 효과 방법과 자기이력 측정에 의해서 연구하였다. X선 회절결과를 이들 시료의 결정구조는 α-Fe₂O₃와 같음을 보인다. 사중극자 분열과 평균 반폭치 분석으로부터 x=0.01과 y=0.02인 시료는 Morin 전이를 보이며, x=0.02와 y=0.03 시료에서 반강자성 벡타와 결정축 [111]사이의 작은 온도의 증가에 따라 약 35°로부터 (111) 평면에 놓이기 까지 변한다. 초미세 자기장의 온도 의존성은 스핀파 이론을 써서 분석하였다. 상온에서의 이성질체 이동값은 약 0.35mm/s로 이는 시료내의 철의 이온값은 3+임을 의미하는 것이다. 이성질체 이동의 온도 의존성은 Debye모형을 써서 분석하였다.

I. 서 론

α-Fe₂O₃(헤마타이트)의 결정구조는 rhombohedral 공간군 D_{3h}⁶을 형성하면서 격자상수 a₀와 α 작은 각각 5.42Å과 55.283°이다[1]. 또한 Shull et. al. [2]의 중성자 회절실험에서 T_M=260K(Morin 전이온도라 칭함)이하에서의 Fe³⁺ 이온의 자기능률은 trigonal [111] 축상에 놓여 반강자성을 나타내며, T_M<T<T_N(T_N=956K로 Néel온도라 칭함)의 온도범위에서 자기능률의 방향은 (111)평면에 놓여 약강자성을 나타낸다고 보고하였다.

이러한 헤마타이트의 독특한 자기적 성질 때문에 헤마타이트에 관한 실험과 이론적인 연구는 물론이고, 여기에 철이온 대신에 다른 이온을 대치하여 spin-flop에 의한 자기상의 변환을 규명하려는 연구가 이루어져 왔다[3-9]. 주입 이온이 비자성 In³⁺인 (Fe₂O₃)_{1-x}(InO)_x 경우 [9] In의 농도 x>0.02범위에서는 Morin 전이를 나타내지 않고 Fe³⁺이온의 스핀은 trigonal(111) 평면에 놓인다. 또한 이 계에 대한 중성자 회절 실험 [8]은 Morin 전이를 나타내는 critical In 농도 x_c 이하에서 x가 증가함에 따라 (111)평면과 시료내의 자성 이온의 자기능률

사이의 작은 감소하는 경향을 보인다.

본 연구에서는 (Fe, In)₂O₃계에 희토류 금속이온 Eu를 주입한 경우 Eu이온이 Morin 전이에 미치는 영향을 관찰하기 위해 (Fe₂O₃)_{1-x-y}(In₂O₃)_x(Eu₂O₃)_y계에서 x=0.01, y=0.02(IE001라 칭함)인 시료와 x=0.02, y=0.03(IE003라 칭함)인 시료를 직접 제조하여 미시적 측정 도구인 Mössbauer 효과 방법과 거시적인 측정방법인 자화율 측정에 의해서 연구하였다.

II. 실험

본 연구에서의 다결정 시료 IE001과 IE003은 Electronic Space Product, Inc. 제품의 순도가 각각 99.9% 이상인 Fe₂O₃, In₂O₃과 Eu₂O 분말을 정확도가 10⁻⁴g인 전기 저울에서 적정량을 달아 직접합성법 [9, 10]에 의해서 제조하였다. 제조가 끝난 시료는 절구에서 잘게 갈아 X선 시료 홀더에 넣어 Cu 표적을 갖는 X선 회절기 (Rigaku Co., Japan)로 상온에서 회절선을 취하여 시료가 결정화 되었는지를 확인함과 동시에 각 시료의 결정 구조를 구하였다.

Mössbauer spectrum을 얻기 위하여 Austine Science Associate Inc.(A.S.A.) 회사제품의 전기역학적 drive를 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광기를 사용하였고, 온도 조절은 Chromel-Alumel 열전대를 시료 holder에 부착하고 온도 오차 범위가 ±0.5K인 A.S.A.사 온도 제어기로 조절하였다. 5mCi의 γ 선원 ^{57}Co 은 항상 상온을 유지하였으며 dewar의 진공상태를 유지시켜주기 위하여 로터리 펌프 및 유확산 펌프를 사용하였다. 상온 이하의 온도에서의 측정은 dewar에 액체 질소를 넣어 히터가 부착된 온도 조절기를 사용하여 측정하였다.

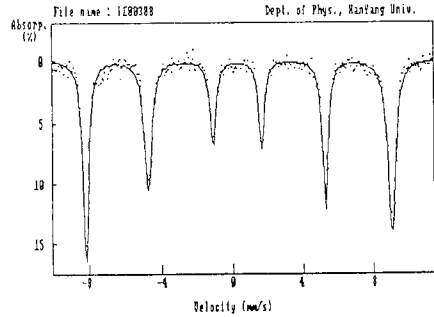


Fig. 1. The Mössbauer spectrum for the sample of IE003 at 88K.

Table I. The data of X-ray diffraction patterns.

Samples			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		IE001	IE003
Bragg angle			$2\theta(^{\circ})$	$2\theta\text{ cal}(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$
h	k	l				
1	0	4	33.20	33.24	32.90	32.58
1	1	0	35.68	35.72	35.43	35.02
1	1	3	40.91	40.97	40.66	40.32
0	2	4	49.63	49.59	49.25	48.86
1	1	6	54.13	54.22	53.88	53.46
0	1	8	57.70	57.76	57.43	57.01
2	1	4	62.51	62.61	62.20	61.80
3	0	0	64.08	64.17	63.78	63.38
1	0	10	72.03	72.16	71.75	71.45
2	2	0	75.58	75.67	75.23	74.85
1	2	8	80.80	80.95	80.52	80.14
1	3	4	85.13	85.19	84.68	84.30
2	2	6	88.70	88.83	88.35	87.70

III. 결과분석 및 논의

X선 회절선은 본 시료의 결정구조가 헤마타이트와 같은 corundom 구조임을 보인다. Table I에는 시료에 대한 회절선의 위치를 Miller 지수(h k l)과 Bragg각으로 나타냈다. 표에서 $2\theta\text{ cal}$ 은 헤마타이트의 격자상수 값 [1]으로 계산한 것이다. Mössbauer 스펙트럼은 85-400K의 온도 구간에서 취하였으며, Fig.1에는 대표적인 스펙트럼을 그렸다. 그림에서 점은 측정 data이며 실선은 공명흡수선이 Lorentzian 함수를 따른다고 가정하여 전산기를 써서 맞춘 값이다. 그림에서 보듯이 각 스펙트럼은 6개의 공명 흡수선으로 구성되는데 이것은 본 연구의 시료가 단일상을 가짐을 의미한다.

1. 전기 사중극자 분열 및 평균 반폭치

Fig.2에는 IE001과 IE003 시료에 대한 각 온도에서의

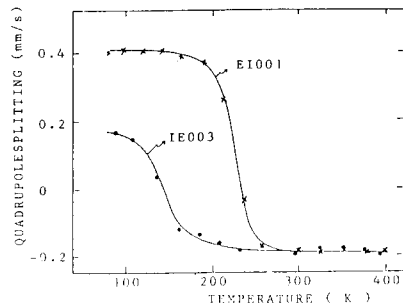


Fig. 2. The temperature dependence of quadrupole splitting for the samples.

전기 사중극자 분열값을 아래식으로 구하여 온도의 함수로 그렸다.

$$E_Q = [3(V_1 + V_6) - 2(V_2 + V_5) - (V_3 + V_4)] / 6 \quad (1)$$

여기서 V_i 는 i 번째 공명 흡수선의 중앙값으로 mm/s의 단위를 갖는다. 시료내 철핵에 작용하는 전기장 구배가 trigonal[111] 방향이라면 전기 사중극자 분열값은 아래식 [6]과 같이 쓸수 있는데, Morin 전이에 의해서 E_Q 값은 $e^2qQ/4$ 에서 $-e^2qQ/8$ 으로 변할 것이다.

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

두 값에 대한 절대값의 비는 2로 Fig.2에서 IE001의 결과와 잘 일치한다. 이 결과는 IE001에 있어서 IE003과는 달리 헤마타이트와 유사한 자기상 변환 기구를 갖는다는 사실을 의미하는 것이다. 위 식에서 Q , eq 와 θ 는 각각 ^{57}Fe 핵의 사중극자 능률, z 축 방향의 전기장구배, 이 구배면사와 초미세 자기장 사이의 각을 나타낸다. 만약 두 시료에서의 $e^2qQ/8$ 값이 동일하다고 가정하면, 전

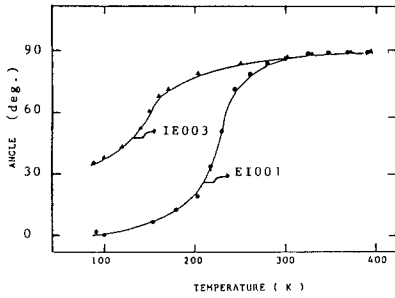


Fig. 3. The temperature dependence of the angle between antiferromagnetic spin vector and trigonal (111) plane for the samples.

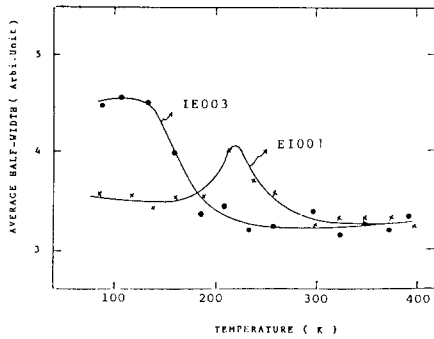


Fig. 4. The temperature dependence of average half-width for the samples

기 사중극자 분열값으로부터 시료내에서 Fe³⁺이온의 스핀 회전을 관측 할 수 있다[6]. Fig.3에는 antiferromagnetic 스핀 방향과 trigonal [111]축 사이의 각에 대한 온도 의존성을 그렸다.

Mössbauer 스펙트럼은 spin-flop이 일어나는 온도영역에서는 여섯개의 two-set공명 흡수선의 중첩으로 나타난다[6, 7]. 즉 평균 반폭치 Γ 는 첫번째와 여섯번째 흡수선 반폭치의 평균으로, 두 자기상이 최대로 공존하는 온도에서 최대값을 갖는다. Fig.4는 EI001과 IE003인 시료의 평균 반폭치의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 평균 반폭치가 최대에서 감소하여 최소값을 갖는 온도는 EI001과 IE003에서 각각 약 280K와 220K로 헤마타이트의 전이점 260K와 비교된다. 이것은 전기 사중극자 결과와 잘 일치한다. 만약 각 시료가 나타내는 평균 반폭치의 최소값이 Fe³⁺-Eu³⁺사이의 초교환 상호작용 강도에 의존한다고 가정하면, 두 시료 사이

Table II. The best-fit constants in Eq.(3) for the samples.

sample constant	A ₁	A ₂	B	C
EI001	2.25×10 ⁻⁷	-1.10×10 ⁻¹²	2.88×10 ⁻⁶	1.79×10 ⁻⁸
IE003			2.25×10 ⁻⁶	1.81×10 ⁻⁸

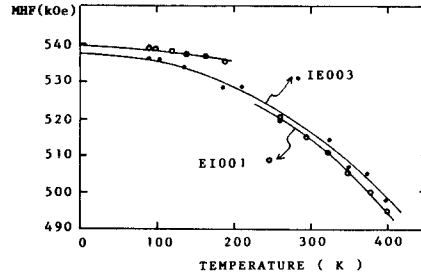


Fig. 5. The temperature dependence of magnetic hyperfine field for the sample.

의 초교환 상호작용 강도의 차는 약 5.18×10⁻³eV가 된다.

2. 초미세 자기장

⁵⁷Fe핵에 작용하는 초미세 자기장의 온도 의존성은 전기 사중극자 분열과 평균 반폭치의 결과를 토대로 해서 분석할 수 있다. 온도에 따른 초미세 자기장의 변화는 spin wave theory [11,12]에 의해서 아래와 같은 이론식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 H(T)/H(0) &= 1 - A_1 T^2 - A_2 T^4; (T_M > T) \\
 H(T)/H(0) &= 1 - BT^{3/2} - CT^{5/2}; (T_M < T)
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

여기서 H(0)는 0K까지 외삽하여 구한 초미세 자기장이고, T²과 T^{3/2}은 spin의 장과장에 의한 기여항이고, T⁴과 T^{5/2}은 spin과 상호작용에 의한 기여항이다. Fig.5는 magnetic hyperfine field의 온도 의존성에 대하여 나타낸 그림이며, Table II에는 spin과 이론식을 적용하여 초미세 자기장을 분석한 결과를 적었다. Table II에서 EI001 시료는 스핀과 상호작용의 기여가 무시할 정도로 작으며, Fig.5에서 반드시 188K와 260K 사이에서 초미세 자기장의 불연속을 나타낸다. 이는 측정 온도 구간에서 Morin 전이의 존재를 의미하는 것이다. Fig.2와 3에서 IE003 시료는 측정 온도 구간에서 spin reorientation이 진행되고 있기 때문에, 이 온도 구간에 대해서는

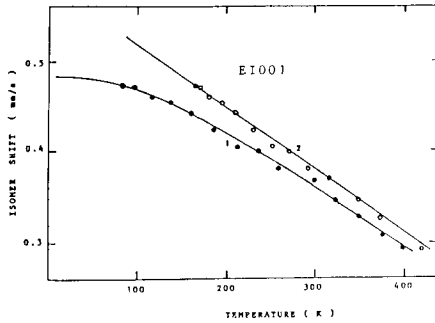


Fig. 6. The temperature dependence of isomer shift for the sample of IE001.

$T_M < T$ 에 대한 식(3)을 적용하였다. Table II에서 두 시료에 대한 B와 C의 크기는 큰 차이를 보이지 않는데, 이는 spin reorientation이 스핀과 이론에 큰 영향을 주지 않음을 암시하는 것이다.

3. 이성질체 이동

시료내 철핵 주위의 전자밀도에 따라 좌우되는 이성질체 이동값(I.S.)은 각 각의 온도에 대하여 다음식으로 구할 수 있다.

$$I.S. = [3(V_1 + V_6) + 2(V_2 + V_5) + (V_3 + V_4)] / 12 \quad (4)$$

본 연구의 시료에 대한 이성질체 이동값은 상온에서 약 0.35 mm/s임을 알 수 있다. 이는 Fe의 이온가가 3⁺임을 나타내는데[13], 시료의 전자 중성법칙에 따라 In과 Eu의 이온가가 3⁺임을 의미한다.

결정내 격자들의 운동과 밀접한 관계가 있는 이성질체 이동의 온도의존성은 Bose-Einstein 통계에 기초를 둔 조화 진동자의 근사로 기술된다. 즉 격자 에너지의 양자화는 kinetic 온도로 정의되는 T^* 로 설명할 수 있는데, 즉 양자화된 에너지의 평균값 $\langle E \rangle$ 와 T^* 사이에는 $\langle E \rangle = kT^*$ (k 는 Boltzmann 상수)의 관계가 있고, 이성질체 이동값은 아래와 같이 쓸 수 있다[14,15].

$$I.S. = A + BT^* \quad (5)$$

여기서 A, B는 최적 상수값이다. 또한 $T^*(T)$ 에 대한 표현은 Debye 모델을 사용하여 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$T^*(T) = \frac{9\theta_D}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left\{ \frac{1}{2} + \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \right\} \omega^3 d\omega \quad (6)$$

윗 식에서 θ_D 는 Debye 특성온도이고 ω_D 는 이 온도에서의 진동수를 의미한다. Fig.6에는 대표적으로 IE001에 대한 분석 결과를 그렸다. 이 시료에 대한

Table III. The data obtained from the magnetic hysteresis curve for the samples.

samples	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	H_{max} (kOe)
α -Fe ₂ O ₃	0.453	0.025	0.123	10.28
IE001	7.019	0.751	8.66×10^{-3}	10.28
IE003	4.466	0.818	1.11×10^{-1}	10.28

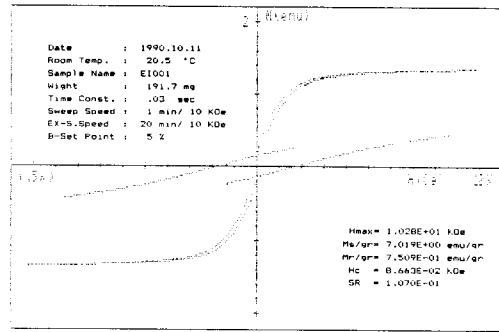


Fig. 7. The magnetic hysteresis curve for the sample of IE001.

Debye 특성온도 θ_D 는 409.4K이다. 그림에서 1과 2는 각각 I.S.의 T 와 T^* 의존성을 의미한다.

4. 자기 이력

Fig.7에는 대표적으로 IE001시료에 대한 상온에서의 자기이력곡선을 그렸다. Table III에는 자기이력곡선에서 구한 각 시료에 대한 최고 인가 자기장 H_{max} , 포화자화 M_s , 잔류자화 M_r 과 항자력 H_c 를 적었다. 표에서 보듯이 H_c 는 α -Fe₂O₃와 IE003과 비슷한 값을 가지나, M_s 는 IE001이 다른 시료에 비해서 큰 값을 나타낸다. 앞서 실험 결과에 의하면 α -Fe₂O₃와 마찬가지로 다른 시료의 Fe³⁺이온의 스핀은 trigonal(111)평면에 놓인다. 이 결과는 ⁵⁷Fe핵에 작용하는 주위 이온들에 의한 전기장구배의 방향에 의한 것이므로 Eu³⁺도 trigonal(111) 평면에 놓인다고 가정할 수 있다. 그러므로 시료가 갖는 포화자화는 canted spin 배열을 하는 각 부격자의 자성이온들에 의한 자화 M_1 과 M_2 vector의 합으로 주어진다. 그러나 포화자화의 이론적 계산은 각 이온들의 site 번호를 정확히 알 수 없으므로 앞으로의 다른 연구가 필요하다.

본 연구는 산학협동재단의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] F. Bertaut, C. R. Acad. Sci. (France) **246**, 3335 (1958)
- [2] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollen, Phys. Rev. **83**, 333(1951).
- [3] E. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819(1950).
- [4] I. Dzialoshinski, J. Phys. Chem. Solids **4**, 244 (1958).
- [5] Yoshiko Sato and Syuniti Akimoto, J. Appl. Phys. **50**, 5285(1979).
- [6] L. Tobler, W. Kündig, and Savic, Hyperfine Interactions **10**, 1017(1981).
- [7] J. G. Kim, New Phys. **26**, 134(1986).
- [8] E. Svab and E. Kren, J. Mgn. & Mgn. Materials **14**, 184(1979).
- [9] J. G. Kim, J. Kim, and Y. K. Hong, Sing. J. Phys. (to be published).
- [10] H. N. Ok, Y. Chung, and J. G. Kim, Phys. Rev. **B20**, 4550(1979).
- [11] Takehito Oguchi, Phys. Rev. **117**, 117(1960).
- [12] C. L. Chien and R. Hasegawa, Phys. Rev. **16**, 2115 (1977).
- [13] L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino, Phys. Rev. Lett. **6**, 98(1961).
- [14] R. L. Collins and J. G. Cosgrove, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 507(1976).
- [15] J. G. Kim, Y. J. Kim, and R. L. Collins, Sing. J. Phys. **5**, 35(1988).

A Study on the Magnetic Properties of Polycrystalline (Fe, In, Eu)₂O₃

J. G. Kim

Department of Physics, Hanyang University

J. C. Sur

Department of Physics, Wonkwang University

E. J. Han

Department of Physics, Suwon University

Y. K. Hong

Oriental Chemistry Industry, Co. Ltd.

(Received 4 April 1991)

The magnetic properties of the polycrystalline $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x-y}(\text{In}_2\text{O}_3)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ ($x=0.01$, $y=0.02$ and $x=0.02$, $y=0.03$) have been studied by the methods of X-ray diffraction, Mössbauer effect, and magnetic hysteresis measurement. The X-ray diffraction patterns show that the samples have a same crystal structure as α - Fe_2O_3 . From the analysis of the temperature dependence of the quadrupole splitting and average half-width, it is found that the Morin transition occurs in the sample of $x=0.01$ and $y=0.02$ and the spin angle defined as the angle between the [111] crystal axis and antiferromagnetic vector, changes from about 35° to the (111) plane as increasing the temperature in the sample of $x=0.02$ and $y=0.03$. The temperature dependence of magnetic hyperfine field is analyzed by using the spin-wave theory. The isomer shift values at room temperature are found to be given by about 0.35mm/s for the samples which means that the Fe ions belong to 3^+ ion. The temperature dependence of isomer shift was analyzed by using the Debye model.