

## 다결정 $Fe_{1+x}Eu_{1-x}O_3$ 의 결정구조 연구

김정기

한양대학교 물리학과, 서울 133-791

서정철

원광대학교 물리학과, 전북 이리시 570-749

한은주

수원대학교 물리학과, 경기 화성군 445-743

(1993년 3월 22일 받음, 1993년 6월 8일 최종 수정본 받음)

다결정  $Fe_{1+x}Eu_{1-x}O_3$  ( $x = -0.06, 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ 과  $0.4$ )의 결정구조를 X-선 회절과 Mössbauer 분광학 방법에 의해서 연구하였다. X-선 회절선과 Mössbauer 분광 스펙트럼 분석결과  $-0.06 \leq x \leq 0.0$  과  $0.2 \leq x \leq 0.3$  영역의 시료에서는 각각 orthoferrite와 garnet 단일 결정상을 나타낸다. 그러나,  $0.0 < x < 0.2$  과  $x \geq 0.4$ 의 영역의 시료에서는 각각 garnet-orthoferrite와 garnet-trigonal의 두 결정상이 우세하게 나타나는데, 이때  $x$ 가 증가함에 따라 orthoferrite 결정상에서 garnet 결정상을 거쳐서 trigonal 결정상으로 변환하는 경향을 보인다. Mössbauer 분광학 분석은 garnet 구조의 d-site에 vacancy가 존재함을 나타내며, 이는 X-선 회절선의 강도 변화와도 연관 지을수 있다.

### I. 서 론

$R_3Fe_5O_{12}$  또는  $R_{0.75}Fe_{1.25}O_3$  ( $R=Y, Eu$ 나  $Sm$  등과 같은 희토류금속)의 화학조성을 갖는 RIG(rare-earth-iron-garnet)는 결정공간군  $O_h-Ia3d$ 를 형성하며, 단위포에는  $8\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ 의 160개의 원자를 갖는다. 이때  $\{ \}$ ,  $[ \ ]$  와  $( \ )$ 는 각각 12면체, 8면체와 4면체 자리를 의미한다. 8면체와 4면체에 존재하는 Fe 이온의 자기능률은 동일한 부격자 이온과는 서로 평행하나 다른 부격자의 Fe 이온과는 서로 반평행을 이룬다. 한편 12면체 자리의 희토류 이온의 자기능률은 서로 반평행이다. 이러한 RIG의 독특한 자기구조와 응용성 때문에 그동안 많은 연구가 행하여 졌다.[1-5] Orthoferrite  $RFeO_3$ 는 사방정계 공간군  $Pnma(D^{16}2h)$ 을 이루며 단위포내에 4개의  $RFeO_3$ 가 존재한다. 여기서 희토류 금속이온 R와 전이 금속 Fe는 각각 점대칭  $C_{4h}$ 와  $S_2$  자리에 위치한다.[6] 한편  $EuFeO_3$ 는 Néel 온도가 662K로 이는 금속 이온들

사이에 강한 상호작용이 존재한다는 것을 의미한다. 이러한 독특한 자기적 성질 때문에 그동안 많은 연구가 행하여져 왔다.[6-9] 대부분의 연구들은 기본 물질에 불순물을 첨가하여 물질의 물리적 성질변화를 관측함으로써, 특성기구를 규명하거나 응용 분야에서의 필요한 소재를 개발하는 방향으로 행하여져 왔다.

본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로  $Fe_{1+x}Eu_{1-x}O_3$ 에 대한 고용체를 직접 제조하여  $x$ 의 변화에 따른 결정구조의 변환을 관찰 하였다. 즉  $x=0$ 과  $0.25$ 는 각각  $EuFeO_3$ 와  $EuIG$  구조를 가지므로,  $x$ 의 증가에 따라서 두 결정상이 공존하는 영역이 존재할 것이며, 또한 두 결정상의 공존비의 변화를 예상할 수 있다. 본 연구에서는 X-선 회절과 미시적 변화 측정에 탁월한 Mössbauer 분광법에 의해서 연구 하였다.

### II. 실험

다결정 시료  $Fe_{1+x}Eu_{1-x}O_3$ 는 다음과 같은 직접 합

성법으로 제조하였다.[10, 11] 합성에 사용한 원소는 Electronic Space Products, Inc. 제품의 순도가 각각 99.9999 % 인  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말이다. 10<sup>-4</sup>g의 정확도를 갖는 전기 저울에서 적정량 달아 절구로 잘게 갈아가며 잘 섞었다. 잘게 충분히 섞은 분말은 수압기로 6,000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 알약 모양으로 만든 후, 로터리 펌프 및 유화산 펌프를 사용하여 10<sup>-5</sup> torr의 압력하에 석영관 내에서 진공 봉합하였다. 시료는 본 실험실에서 제작한 정확도  $\Delta T = \pm 0.5$  K인 온도 제어기로 전기로 속에서 열처리 하였다. 균일상의 시료를 얻기 위하여 750 °C에서 1일간, 950 °C에서 2일간, 1,100 °C에서 2일간 가열한 후 20 °C/h로 서서히 상온까지 온도를 내려 열처리를 끝냈다. 필요한 경우 제2차, 제3차의 열처리를 하였다.

제조한 시료의 결정구조를 조사하기 위하여 Rigaku Co., Japan 제품인 X-선 회절기로 회절도를 취했다. 열처리가 끝난 시료를 절구에서 분말로 만들어 X-선회절 시료 holder에 넣어 Cu 표적을 가진 X-선 회절기로 상온에서 회절선을 얻었다. Mössbauer spectrum을 얻기 위하여 Austin Science Associate, Inc. (A.S.A.) 제품인 전기 역학적 drive를 사용하는 등가속도형 분광기를 사용하였다. 온도 조절은 Chromel-Alumel 열전대를 시료 holder에 부착하고 온도 오차범위  $\Delta T = \pm 0.5$  K인 A.S.A.사 온도 제어기로 온도를 조절하였다. 10mCi의  $\gamma$ -선원 <sup>57</sup>Co는 항상 상온을 유지하였고, dewar의 진공상태를 유지시켜주기 위하여 로터리 펌프 및 유화산 펌프를 사용하였다. 상온 이하의 온도에서의 측정엔 dewar에 액체 질소를 넣어 heater가 부착된 온도 조절기를 특정 온도로 만든 후 측정하였다

### III. 결과분석 및 논의

#### 3.1. X-선 회절 분석

다결정 Fe<sub>1+x</sub>Eu<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(x = -0.06, 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4) 시료에 대한 상온의 X-선 회절 실험을 행하였다. 여기서 x = -0.06, 0.0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3과 0.4를 각각 EF006, EF00, EF01, EF015, EF02, EF03과 EF04라 칭한다.

X-선 회절의 Bragg 조건은 식(1)로 주어진다.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

여기에서  $\lambda$ 는 사용된 X-선의 파장,  $d_{hkl}$ 은 인접한 원자층 사이의 간격,  $\theta$ 는 Bragg 각이다.  $d_{hkl}$ 과 측정 오차  $\Delta d_{hkl}$

사이의 관계는 Bragg 조건으로부터 얻어진다.

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (2)$$

윗 식으로부터 측정오차를 최소로 하기 위한 조건은  $\cot \theta \gg 0$  즉,  $\theta$ 가 90° 이어야 한다. 그러므로  $\theta$ 값이 90°로 가까와 질수록 측정 오차는 작아진다. 본 연구에서는 이 점을 고려하여 Bragg 각  $\theta$ 의 scanning 속도를 느리게 0.25°/min로 하여 X-선의 특성파장이 잘 분리되는  $\theta > 15^\circ$  구간의 각을 분석에 사용하였다.

표 1 (a)와 (b)에는 각각의 시료 EF00, EF006 와 EF04, EF02, EF015에 대한  $h, k, l$ 과  $2\theta$ 를 적었으며, (c)에는 단일 결정상을 갖는 각 시료에서의 상대강도를 적었다. 표에서 EuIG와 EuFeO<sub>3</sub>에 대한 data는 ASTM card에 의한 것이다. 표에서 보듯이 EF04와 EF015에는 garnet 결정상 외에 여분의 결정상이 존재함을 보인다. 즉 EF04에서는 garnet 결정상 외에  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 동일한 trigonal 결정상이, EF015에서는 orthoferite 결정상이 공존한다(밑줄친 각도). 또한 각 결정상에서 각각의 시료가 나타내는 X-선 회절선의 상대강도는 각각의  $h, k, l$ 에서 서로 같지 않음을 알 수 있다. 이는 시료에서 각 site에 존재하는 원자수의 변화를 암시하는 것이다.

Table 1. The results of X-ray diffraction for the samples.

| hkl   | EuFeO <sub>3</sub> | 실험값   |       |
|-------|--------------------|-------|-------|
|       | 2θ                 | 2θ    | 2θ    |
|       |                    | EF00  | EF006 |
| 0 2 0 | 31.898             | 31.82 | 31.87 |
| 1 1 2 | 32.800             | 32.68 | 35.74 |
| 2 0 0 | 33.364             | 33.21 | 33.31 |
| 0 2 1 | 34.017             | 33.91 | 34.04 |
| 1 0 3 | 38.948             | 38.80 | 38.89 |
| 0 2 2 | 39.708             | 39.70 | 39.71 |
| 2 0 2 | 40.999             | 40.85 | 40.85 |
| 1 1 3 | 42.270             | 42.13 | 42.23 |
| 2 2 0 | 46.787             | 46.70 | 46.85 |
| 0 0 4 | 47.264             | 47.18 | 47.20 |
| 0 2 3 | 48.073             | 48.01 | 48.05 |
| 2 2 1 | 48.325             | 48.28 | 48.33 |
| 1 1 4 | 53.114             | 53.01 | 53.20 |
| 1 3 2 | 57.286             | 57.35 | 57.33 |
| 0 2 4 | 58.138             | 58.11 | 58.12 |
| 3 1 2 | 59.218             | 59.08 | 59.15 |
| 1 3 3 | 63.985             | 63.91 | 64.00 |
| 2 2 4 | 68.695             | 68.60 | 68.67 |
| 3 1 4 | 74.291             | 74.19 | 74.30 |
| 1 1 6 | 78.576             | 78.43 | 78.50 |
| 3 1 6 | 97.524             | 97.38 | 97.53 |
| 2 0 7 | 98.558             | 98.58 | 98.34 |

(a)

| hkl          | 2θ     |                |       |                         |
|--------------|--------|----------------|-------|-------------------------|
|              | EuIG   | EFO4           | EFO2  | EFO15                   |
| 4 2 0        | 32.003 | 31.96<br>33.11 | 31.93 | 31.90<br>33.20<br>33.95 |
| 4 2 2        | 35.152 | 35.10          | 35.12 | 35.05                   |
| 5 2 1        | 39.463 | 39.41          | 39.40 | 39.38                   |
| 4 4 0        | 40.814 | 40.75          | 40.83 | 40.83<br>42.10          |
| 6 1 1<br>( ) | 44.664 | 44.64          | 44.65 | 44.58                   |
| 5 3 2        |        |                |       |                         |
| 6 2 0        | 45.890 |                | 46.76 | 46.75<br>47.20          |
| 4 4 4        | 50.561 | 50.49          | 50.50 | 50.48                   |
| 6 4 0        | 52.782 | 52.72          | 52.70 | 52.67                   |
| 7 2 1<br>( ) | 53.867 | 53.96          | 53.80 | 53.77                   |
| 5 5 2        |        |                |       |                         |
| 6 4 2        | 54.938 | 54.88          | 54.90 | 54.85<br>57.35          |
| 8 0 0        | 59.091 | 59.05<br>62.38 | 59.05 | 58.97                   |
| 8 4 0        | 66.916 | 66.86          | 66.85 | 66.80                   |
| 8 4 2        | 68.796 | 68.76          | 68.72 | 68.65                   |
| 6 6 4        | 70.653 |                | 70.60 | 70.55                   |
| 1 0 4 3      | 83.193 | 83.10          | 83.15 | 83.12                   |
| 1 0 4 2      | 84.944 | 84.86<br>85.10 | 84.90 | 84.85                   |
| 8 8 0        | 88.433 | 88.34<br>88.62 | 88.36 | 88.32                   |
| 8 8 4        | 95.408 | 95.30          | 95.35 | 95.30                   |
| 1 2 2 0      | 97.160 | 97.15          | 97.12 | 97.05                   |

(b)

| hkl   | Intensity(%) |       |
|-------|--------------|-------|
|       | EF00         | EF006 |
| 0 2 0 | 22           | 12    |
| 1 1 2 | 100          | 100   |
| 2 0 0 | 25           | 12    |
| 0 2 1 | 11           | 18    |
| 1 0 3 | 6            | 6     |
| 0 2 2 | 8            | 6     |
| 2 0 2 | 8            | 8     |
| 1 1 3 | 8            | 6     |
| 2 2 0 | 21           | 31    |
| 0 0 4 | 17           | 25    |
| 0 2 3 | 6            | 21    |
| 2 2 1 | 9            | 4     |
| 1 1 4 | 19           | 18    |
| 1 3 2 | 6            | 6     |
| 0 2 4 | 6            | 6     |
| 3 1 2 | 35           | 41    |
| 2 2 3 | 3            |       |
| 1 3 3 | 6            | 12    |
| 2 2 4 | 6            | 15    |
| 3 1 4 | 4            |       |
| 1 1 6 | 7            | 6     |

| hkl     | Intensity(%) |      |      |
|---------|--------------|------|------|
|         | EuIG         | EFO2 | EFO3 |
| 2 1 1   | 12           |      |      |
| 3 2 1   | 10           |      |      |
| 4 0 0   | 30           |      | 54   |
| 4 2 0   | 100          | 100  | 100  |
| 4 2 2   | 40           | 43   | 76   |
| 5 2 1   | 12           | 17   | 24   |
| 4 4 0   | 5            | 4    |      |
| 6 1 1   | 16           | 18   | 22   |
| 4 4 4   | 20           | 20   | 36   |
| 6 4 0   | 45           | 21   | 47   |
| 7 2 1   | 5            | 3    |      |
| 6 4 2   | 40           | 21   | 53   |
| 6 5 1   | 3            | 5    |      |
| 8 0 0   | 20           | 29   | 53   |
| 8 4 0   | 6            | 9    |      |
| 8 4 2   | 30           | 36   | 42   |
| 7 6 1   | 5            | 2    |      |
| 6 6 4   | 8            | 8    |      |
| 1 0 1 1 | 3            | 4    |      |
| 1 0 3 1 | 2            | 2    |      |
| 1 0 4 0 | 25           | 22   | 27   |
| 1 0 4 2 | 10           | 13   | 12   |
| 8 8 0   | 18           | 18   | 13   |
| 8 8 4   | 6            | 4    |      |
| 1 2 2 0 | 9            | 8    |      |
| 1 2 2 2 | 10           | 14   |      |

(c)

cubic 결정 구조에서  $d_{hkl}$  격자 상수  $a$ 와 밀러 지수  $h, k, l$  사이에는 식(3)이 성립하며, Bragg 조건식 (1)로 부터 격자 상수에 관한 식(4)를 얻는다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (4)$$

회절선의 밀러지수는 cubic 구조의 격자 상수를 써서 구한 이론치로부터 격자 상수의 변화에 따른 회절선의 이동을 고려하여 지수를 붙였다. 지수를 결정한 후 각 회절선의  $\theta$ 에 대응하는 식(4)의  $a(\theta)$  값을 식(5)의 Nelson-Riley 함수[12]

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (5)$$

에 대해서 일차 함수로 맞추어  $\theta = 90^\circ$  되는 점, 즉

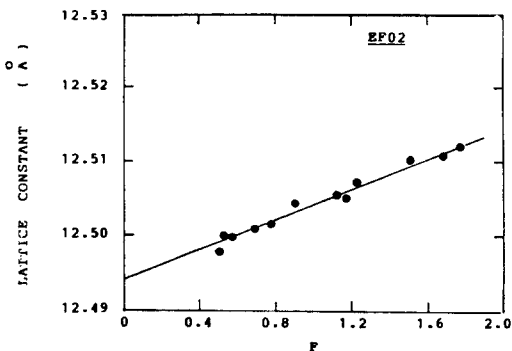


Fig. 1. F dependence of  $a(\theta)$  for the sample of EF02.

Nelson-Riley 함수 값이 0되는 점의  $a(90^\circ)$ 를 격자 상수로 정하였다. 대표적으로 시료 EF02에서  $F(\theta)$  값에 대한  $a(\theta)$ 를 그림 1에 그렸다. 이와 같이 구한

격자 상수  $a_0$ 는 EF02와 EF03에서 각각 12.494 Å, 12.500 Å으로 EuIG의 12.498 Å [4]과 비교된다. 한편 EF015에서 garnet 상만을 고려하여 구한 값은 12.502 Å이다. Orthorhombic 결정구조에서  $d_{hkl}$ 과 격자상수  $a_0, b_0, c_0$  및 Miller 지수  $h, k, l$  사이의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \quad (6)$$

본 연구에서는 식(6)의 격자상수  $a_0, b_0, c_0$ 를 매개변수화 해서 비선형 최소 자승법으로 분석하여 대표적으로 EF00의 결과를 표 2에 적었다. 이로부터 구한  $a_0, b_0$ 와  $c_0$ 의 값은 EF00에 대해서는 5.550, 5.570, 7.731 Å, EF006는 5.736, 5.527, 7.767 Å으로, Treves [7]의 결과와 비교할 수 있다.

Table 2. The analyzed result from the X-ray data of EF00.

| No.                        | Index<br>h k l | 1/d <sup>2</sup> |        | Diff.       | Theta(θ) |
|----------------------------|----------------|------------------|--------|-------------|----------|
|                            |                | Exp.             | Cal.   |             |          |
| 1                          | 0 2 0          | 2.8121           | 2.7850 | -2.7135E-02 | 15.910   |
| 2                          | 1 1 2          | 2.7400           | 2.7386 | -1.4320E-03 | 16.340   |
| 3                          | 2 0 0          | 2.6975           | 2.7049 | 7.3300E-03  | 16.605   |
| 4                          | 0 2 1          | 2.6442           | 2.6201 | -2.4036E-02 | 16.950   |
| 5                          | 1 0 3          | 2.3323           | 2.3264 | -5.9054E-03 | 19.300   |
| 6                          | 0 2 2          | 2.2702           | 2.2596 | -1.0654E-02 | 19.850   |
| 7                          | 2 0 2          | 2.2089           | 2.2161 | 7.2100E-03  | 20.425   |
| 8                          | 1 1 3          | 2.1447           | 2.1467 | 1.9810E-03  | 21.065   |
| 9                          | 2 2 0          | 1.9449           | 1.9403 | -4.6260E-03 | 23.350   |
| 10                         | 0 0 4          | 1.9263           | 1.9327 | 6.4037E-03  | 23.590   |
| 11                         | 0 2 3          | 1.8949           | 1.8914 | -3.4689E-03 | 24.005   |
| 12                         | 2 2 1          | 1.8849           | 1.8819 | -2.9764E-03 | 24.140   |
| 13                         | 1 1 4          | 1.7273           | 1.7300 | 2.6523E-03  | 26.505   |
| 14                         | 1 3 2          | 1.6065           | 1.5988 | -7.6950E-03 | 28.675   |
| 15                         | 0 2 4          | 1.5873           | 1.5878 | 4.9148E-04  | 29.055   |
| 16                         | 3 1 2          | 1.5635           | 1.5680 | 4.5197E-03  | 29.540   |
| 17                         | 2 2 3          | 1.5525           | 1.5500 | -2.4706E-03 | 29.825   |
| 18                         | 1 3 3          | 1.4553           | 1.4511 | -4.1932E-03 | 31.955   |
| 19                         | 0 4 1          | 1.3844           | 1.3704 | -1.3981E-03 | 33.900   |
| 20                         | 2 2 4          | 1.3668           | 1.3693 | 2.4571E-03  | 34.300   |
| 21                         | 3 1 4          | 1.2781           | 1.2830 | 4.9060E-03  | 37.095   |
| Std. Dev. : 4.16901629E-02 |                |                  |        |             |          |
| Ave. Err. : 2.96924470E-03 |                |                  |        |             |          |

### 3.2. Mössbauer 스펙트럼

본 연구의 각 시료에 대한 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 그림 2와 그림 3에 도시하였다. data 분석에서 각 흡수선은 Lorentzian 함수 식(7)을 따른다고 가정하여 전산기로 실험치인 점에 맞추었다.

$$W(x) = 1 - \frac{0.5}{\pi} \sum_{i,j} \frac{A_{ij} \Gamma_{ij}}{(X - V_{ij})^2 + (\Gamma_{ij}/2)^2} \quad (7)$$

여기서 X는 각 채널에 대응하는 속도값이고  $V_{ij}$ 는 j번째 set의 i번째 공명 흡수선에 대한 중앙채널의 속도값으로 초미세 자기장 H, 전기 사중극자 EQ, 이성질체 이동  $\delta$ , 및 <sup>57</sup>Fe 핵의 바닥상태와 들뜬상태의 Lande g-factor  $g_0, g_1$ 로 표시하면 식(8)과 같다.

$$\begin{aligned} V_1 &= \delta + EQ + 1/2(3g_1 + g_0) \mu N H \\ V_2 &= \delta - EQ + 1/2(g_1 + g_0) \mu N H \\ V_3 &= \delta - EQ + 1/2(g_0 - g_1) \mu N H \\ V_4 &= \delta - EQ - 1/2(g_0 - g_1) \mu N H \\ V_5 &= \delta - EQ - 1/2(g_0 + g_1) \mu N H \\ V_6 &= \delta + EQ - 1/2(3g_1 + g_0) \mu N H \end{aligned} \quad (8)$$

한편  $\Gamma_{ij}$ 와  $A_{ij}$ 는 각 공명흡수선의 반폭치와 면적을 나타낸다. 대칭성과 시료가 분말임을 고려하여 흡수선의 반폭치와 면적은 식 (9)와 같은 구속 조건을 주어 분석하였다.

$$\begin{aligned} \Gamma_{0j} &= \Gamma_{1j}, \Gamma_{2j} = \Gamma_{3j}, \Gamma_{4j} = \Gamma_{5j} \\ A_{0j} &= A_{1j}, A_{2j} = A_{3j}, A_{4j} = A_{5j} \\ A_{6j} : A_{5j} : A_{4j} &= 3 : 2 : 1 \end{aligned} \quad (9)$$

그림 2는 시료 EF01, EF015와 EF04에서 Fe 이온이 garnet 구조의 octahedral a-site와 tetrahedral d-site에 존재하기 때문에 나타나는 2 × 6 lines 과 여분의 결정 상에 의한 1 × 6 lines을 합한 3 × 6 lines을 가정한 상온에서의 스펙트럼들이고, 그림 3은 단일 결정상을 갖는 시료에 대한 상온에서의 스펙트럼이다. 그 분석결과를 표 3에 적었다. 표에서 보듯이 여분의 스펙트럼에 대한 Mössbauer 매개변수들은 EF04와 EF015, EF01에서 각각  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]와 orthoferrite [9] 결정상과 유사하다. 이러한 결과들은 앞서 언급한 X선 회절 결과와 잘 일치한다. 그러므로 0.0 < x < 0.2의 영역에서는 garnet과 orthoferrite의 두 결정상이 우세하며, -0.06 ≤ x ≤ 0.0과 0.2 ≤ x ≤ 0.3에서는 단일 결정상을, x ≥ 0.4에서는 garnet와  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두 결정상이 우세하게 존재함을 알 수 있다. 한편 그림 4에는 각 시료에 대한 Curie 온도 근처에서의 스펙트럼으로, 앞의 상온 스펙트럼 분석과 잘 일치하며, 전형적인 orthoferrite와 garnet 상 [5, 9]에 대한 스펙트럼을 나타낸다. EF01A는 EF01을 1,100 °C까지 가열한 후 액체 질소 온도까지 급냉하여 얻은 시료이다. 급냉하는 경우 garnet 상은 orthoferrite 상으로

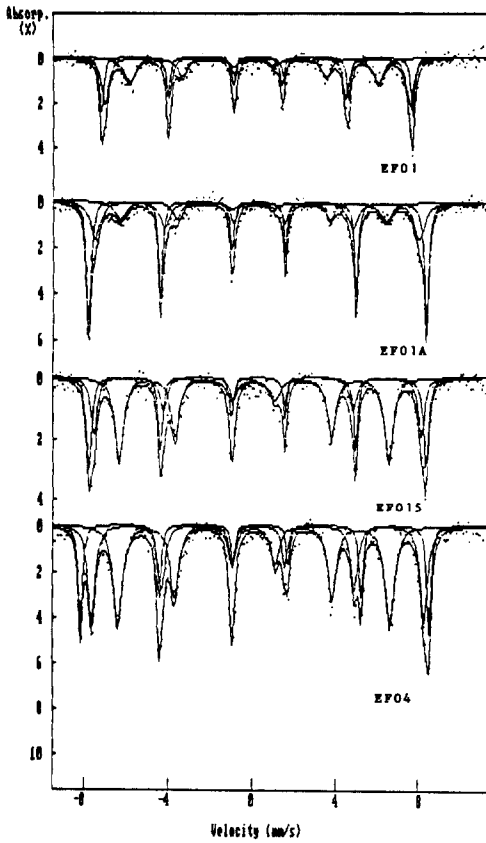


Fig. 2. Mössbauer spectra at room temperature for the samples with mixed crystal phase.

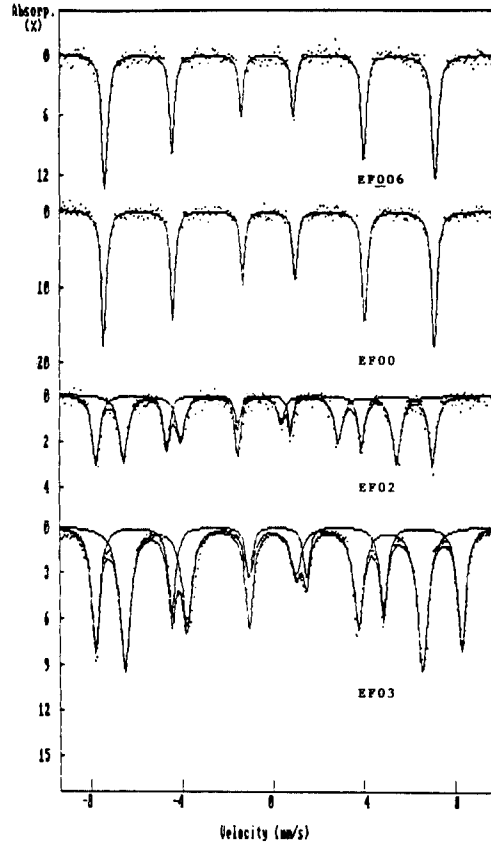


Fig. 3. Mössbauer spectra at room temperature for the samples with single phase.

Table 3. The Mössbauer parameters for the samples.

| 시료    | 자리       | H(kOe)  | $E_Q$ (mm/s) | $\delta$ (mm/s) |
|-------|----------|---------|--------------|-----------------|
| EF006 | ortho.   | 501.030 | 0.043        | 0.354           |
| EF00  | ortho.   | 503.707 | 0.037        | 0.364           |
| EF01  | ortho.   | 505.091 | 0.012        | 0.401           |
|       | a site   | 488.452 | -0.006       | 0.351           |
|       | d-site   | 404.603 | 0.059        | 0.186           |
| EF01A | ortho.   | 502.758 | 0.006        | 0.396           |
|       | a site   | 482.832 | -0.010       | 0.396           |
|       | d-site   | 394.699 | 0.089        | 0.163           |
| EF015 | ortho.   | 501.633 | 0.013        | 0.403           |
|       | a site   | 487.241 | 0.009        | 0.415           |
|       | d-site   | 401.435 | 0.034        | 0.188           |
| EF02  | a site   | 502.864 | 0.003        | 0.428           |
|       | a site   | 408.471 | 0.015        | 0.214           |
| EF03  | a site   | 499.086 | 0.064        | 0.306           |
|       | a site   | 406.592 | 0.064        | 0.160           |
| EF04  | trigonal | 518.543 | -0.101       | 0.410           |
|       | a site   | 494.930 | 0.024        | 0.424           |
|       | d-site   | 404.373 | 0.034        | 0.203           |

변환될 수 있다.

표 4에는 상온에 대한 garnet 구조에서 팔면체와 사면체 공명흡수선의 면적비  $a/d$  를 적었다. YIG의 a와 d-site에 대한 상온에서의 recoilless fraction의 비 ( $f_a/f_d \approx 0.99$ )[5]를 적용해서 각 site에 대한 흡수선의 면적비가 Fe 이온 농도에 비례한다고 가정하면, 이상적인 순수 garnet의 2/3와 비교할 수 있으므로 표 4의 결과는 모든 시료에서 각 site의 Fe 이온농도가 변화했음을 알 수 있다. 특히 EF03을 제외한 모든 시료에서 d-site의 철이온의 수가 감소함을 보인다. 앞의 표 3에서 모든 시료에 대한 이성질체 이동값은 철의 이온가가 3+임을 암시 하므로, 이는 시료의 전하 중성법칙에 의해서  $Eu^{3+}$ 를 가정 할 수 있다.  $Eu^{3+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 이온 반경이 각각 1.07과 0.645 Å [14]임을 고려하면 d-site에 빈 자리가 존재함을 예상할 수 있다. 이는 X-선 회절 결과에서 보듯이 몇 개의 밀러 지수의 상대 강도가 감소한 것보다 비

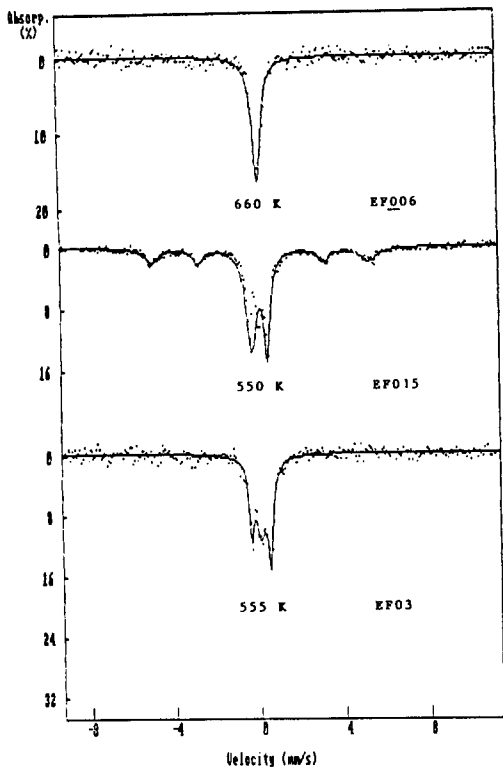


Fig. 4. Mössbauer spectra near Curie temperature for the samples.

Table 4. The absorption area ratio a/d of a and d-site in garnet phase for the samples.

| 시료  | EF01  | EF01A | EF015 | EF02  | EF03  | EF04  |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a/d | 1.279 | 1.737 | 0.511 | 0.795 | 0.666 | 0.767 |

교할 수 있다. 이러한 d-site의 vacancy는 시료의 물리적인 성질에 큰 영향을 줄 수 있으며, 특히 이온 사이의 상호 작용에 의해서 지배되는 자기적 성질을 이해하는데 큰 도움을 주리라는 사실을 예상할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국 과학재단의 연구비 지원에 의해서 이루어 졌으며 이에 감사하는 바이다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] S. Geller and M. A.Gilleo, Acta. Cryst., **10**, 239(1957).
- [ 2 ] R. C. R. Pauthenet, Acad. Sci., Paris **242**, 1859(1956).
- [ 3 ] M. Toulemonde and G. Fuchs, Phys. Rev., **B35**, 6561(1987).
- [ 4 ] G. P. Espinosa, J. Chem. Phys., **37**, 2344 (1962).
- [ 5 ] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A.H. Morrish, Phys. Rev., **183**, 383(1969).
- [ 6 ] International Tables for X-ray Crystallography, Vol.1, p.151, Kynoch Press, Birmingham, England(1967).
- [ 7 ] D. Treves, Phys. Rev., **125**, 1843(1962).
- [ 8 ] Z. M. Stadnik and E. de Boer, Solid State Commun., **50**, 335(1984).
- [ 9 ] M. Eibsch tz, S. Shtrikman, and D. Treves, Phys. Rev., **156**, 562(1967).
- [ 10 ] H.N. Ok, Y. Chung, and J.G. Kim, Phys. Rev., **B20**, 4550(1979).
- [ 11 ] J. G. Kim, Y. J. Kim, and Y. K. Hong, J. Sing. Phys., **8**, 53(1991).
- [ 12 ] J.B. Nelson and D.P. Riley, Proc. Phys. Soc. (London), **57**, 160(1945).
- [ 13 ] J. G. Kim, New Phys., **26**, 134(1986).
- [ 14 ] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., **14**, 1221(1969).

## The Crystallographic Study of Polycrystalline $\text{Fe}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{O}_3$

J. G. Kim

*Department of Physics, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea*

J. C. Sur

*Department of Physics, Wonkwang University, Chunbuk Iri, 570-749, Korea*

E. J. Han

*Department of Physics, Suwon University, Kyunggi Whasung, 445-743, Korea*

(Received 22 March 1993, in final form 8 June 1993)

The crystallographic properties of the polycrystalline materials  $\text{Fe}_{1+x}\text{Eu}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = -0.06, 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) have been studied by the methods of X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The results showed that the samples with the composition range of  $0.2 \leq x \leq 0.3$  had the garnet crystal phase, while those with  $-0.06 \leq x \leq 0.0$  had the orthoferrite phase. However, with the tendency for the orthoferrite phase to convert into the trigonal phase via garnet phase as increasing the composition  $x$ , the orthoferrite-garnet and garnet-trigonal phase coexisted dominantly in the range of  $0.0 < x < 0.2$  and  $0.4 \leq x$ , respectively. The analyzed results of Mössbauer spectrum indicated existence of some vacancies in the d-site of garnet phase, which can be related to the change of intensity in X-ray diffraction patterns.