

## Perovskite $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ ( $x = 0.0, 0.5$ )의 Mössbauer 연구

엄영랑 · 김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

서정철

원광대학교 자연과학대학 물리학과, 익산 570-749

오영제

한국과학기술연구원, 서울 136-791

(1998년 3월 4일 받음, 1998년 4월 10일 최종수정본 받음)

Perovskite  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ ) 시료의 결정학적 및 자기적 성질을 X-ray 회절과 Mössbauer 분광법 및 VSM를 이용하여 연구하였다. 결정 구조는 모두 orthorhombic 구조를 가지며  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  의 격자상수는  $a_0=5.53 \text{ \AA}$ ,  $b_0=5.608 \text{ \AA}$ ,  $c_0=7.724 \text{ \AA}$  이었다.  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ )의 Mössbauer 실험은 4.2 K 부터 690 K 온도 영역에서 수행하였고 Neel 온도는  $GdFeO_3$  는 690 K 로  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  는 515 K 로 결정 하였다.  $GdFeO_3$  시료의 이온 상태는  $Fe^{3+}$  임을 알 수 있었고 Brillouin 함수값  $S=5/2$  를 만족하며 팔면체 자리를 나타내고 있다. Mössbauer spectrum과 Mohr 업 분석에 의해  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  시료는  $Fe^{3+}$  와  $Fe^{4+}$  이온이 공존하여 존재함을 알았다.

### I. 서 론

1945년 Von Hippel 에 의해 강유전성을 갖는 페롭스카이트 구조의  $BaTiO_3$  [1]가 합성 되었고 1950년 Jonker 와 Van Santen[2]에 의해 강자성 페롭스카이트 물질이 합성된후에 전기적, 자기적 연구가 활발히 수행되어 왔다. 천연 광물  $CaTiO_3$  와 유사한 결정구조를 갖는 perovskite 화합물 중 이온성 물질의 일반식은  $ABX_3$  가 되는데 A 자리에 희토류, B 자리에 Fe 를 고정 시킨 orthoferrite  $RFeO_3$  ( $R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu$ ) [3]의 구조는 pbnm이며 4 개의  $RFeO_3$  단위가 monoclinic pseudo cell내에 사방정계로 뒤틀려 있고 산소 팔면체는 zig-zag로 비틀려 있으며 R 이온이 클수록 비틀림이 작아진다. 여기서 R 자리에 La 이 치환된 경우 Neel 온도  $T_N=740 \text{ K}$  이며 이보다 이온 반경이 작은 Tb, Dy 등이 치환된 경우  $T_N=647 \text{ K}$ ,  $T_N=645 \text{ K}$  를 가지며 더작은 이온 반경을 갖는  $LuFeO_3$  는 더 낮은  $T_N=623 \text{ K}$  를 갖는다 [4-5]. 본 연구에서는 Neel 온도가 비교적 높으며 결정 구조상 산소

팔면체의 찌그러짐에 의한 비대칭성에 기인한 weak-ferromagnetic 의 자성을 보이는 orthorhombic 결정 구조를 갖는  $GdFeO_3$  [6-10]에 cubic 구조를 갖는  $SrFeO_3$  를 1 : 1 비율로 합성한 시료를 제조한후 X-ray로 결정 구조를 규명하고 Mössbauer 분광법과 VSM (vibrating sample magnetometer) 측정에 의해 자기적 성질을 설명하고자 한다.

### II. 실험 사항

시료의 합성은 순도 99.9% 이상의  $Gd_2O_3$ ,  $SrCO_3$  와  $(FeNO_3)_3 \cdot 9H_2O$  를 질산에 용해하여 증발 건조 시킨 갈색 분말을 마노에서 충분히 간후 800 °C 에서 2시간 열처리후 얻은 흑색 분말을 다시 마노에서 혼합후 1200 °C 에서 4시간, 또 다시 마노에서 혼합후 1350 °C 에서 48 시간 소결하였다. 이와 같이 제조한 시료를 3 ton/cm<sup>2</sup> 의 압력으로 2분간 압축하여 pellet 을 만들고 이를 다시 1350 °C 에서 소결후 quenching 하는 고상-고상 반응을 통하여 제조하였다. 시료 제조시 가장 중요한 점은

고용체 반응이 완결되어야 하는데 이는 소결후 시료의 무게 변화가 없고 자석에 반응하지 않음을 확인하면 알수 있다. 시료의 결정구조를 확인하기 위하여  $\text{CuK}\alpha$  선을 사용하는 Philips 사 X' Pert (PW1827) X-선 회절기를 이용하여 X-선 회절도를 취하였으며, scanning 속도를 매분당 0.25 도로 천천히 하여 분해능을 증가시켰다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기[11]로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 30 mCi의  $^{57}\text{Co}$  단일 선원을 사용하였다. 시료 두께의 균질성과 열전도를 위해 전체 시료량을 40 mg으로 하여 두께 0.005 인치 직경 1인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온 실험을 위해서는 APD 사 CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 이용하였고 온도 측정을 위해 silicon diode를 사용하였으며 온도 오차는  $\pm 0.05$  K였다. 고온 실험은 Austin Science 사 VF-1000 furnace를 이용하였고 저온 고온 실험 모두  $10^{-6}$  torr 이상의 진공도를 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 77 K에서부터 750 K 사이의 온도 영역에서 외부 자기장을 10 kOe 인가하여 자기모멘트를 측정하였다.

### III. 결과 및 분석

이온의 크기와 관련된 값으로 tolerance factor를 구할

수 있다. perovskite 구조의 경우 tolerance factor 값은  $0.75 < t < 1.00$ 의 범위내에 있고  $t=1$  일 경우는 cubic이며 값이 작아질수록 distortion에 의해 tetragonal, orthorhombic 등의 구조를 가진다. tolerance factor 값  $t$ 는 다음과 같이 구한다. [12-13]

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2} (r_B + r_X) \quad (1)$$

여기서  $r_A$ 는  $\text{Gd}^{3+}$ 의 이온 반경이며  $r_B$ 는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온 반경 그리고  $r_X$ 는  $\text{O}^{2-}$ 의 이온 반경이다.  $\text{GdFeO}_3$ 와  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 의 tolerance factor 값  $t=0.842$ 와  $t=0.893$ 으로 모두 orthorhombic 구조임을 알수 있다. Fig. 1은 상온에서 취한  $\text{GdFeO}_3$ 와  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ 의 X-선 회절도이다.  $\text{GdFeO}_3$  및  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ 의 결정구조는 orthorhombic이며 X-ray 회절선에 Miller 지수를 붙인 후 얻은 결정상수 값을 computer에 의해 최소자승법으로 맞추어서 격자상수를 구하였으며  $\text{GdFeO}_3$ 는  $a_0=5.341 \text{ \AA}$ ,  $b_0=5.608 \text{ \AA}$ ,  $c_0=7.724 \text{ \AA}$ 을 얻었고 격자 부피는  $229.25 \text{ \AA}^3$ 이었다.  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ 의 경우  $a_0=5.53 \text{ \AA}$ ,  $b_0=5.608 \text{ \AA}$  그리고  $c_0=7.724 \text{ \AA}$ 을 얻었고 격자 부피는  $239.5 \text{ \AA}^3$ 이었다. 이는 이온 반경이 더 큰  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.16 \text{ \AA}$ )이  $\text{Gd}^{3+}$  ( $1.04 \text{ \AA}$ )에 치환 되면서

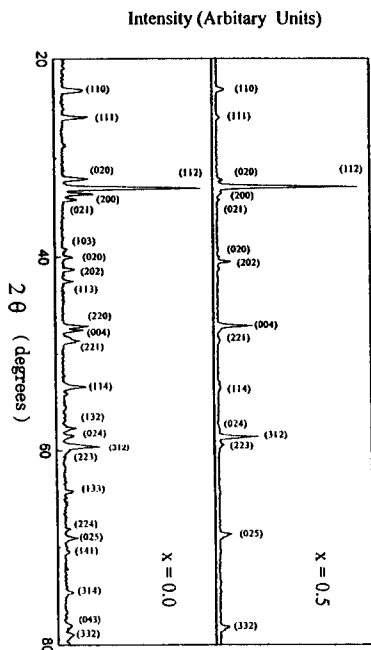


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ ).

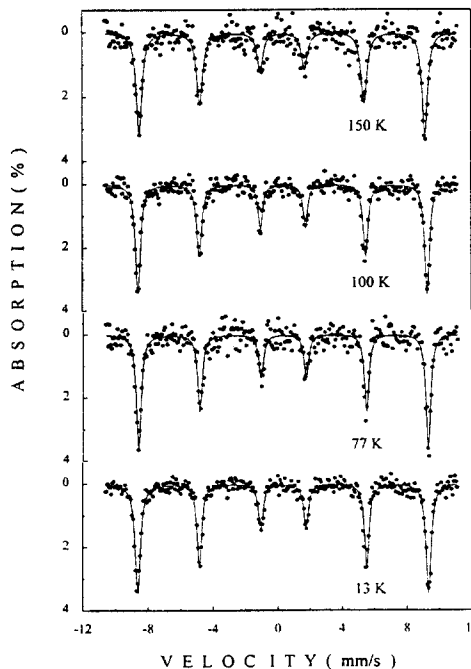


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\text{GdFeO}_3$  at low temperature.

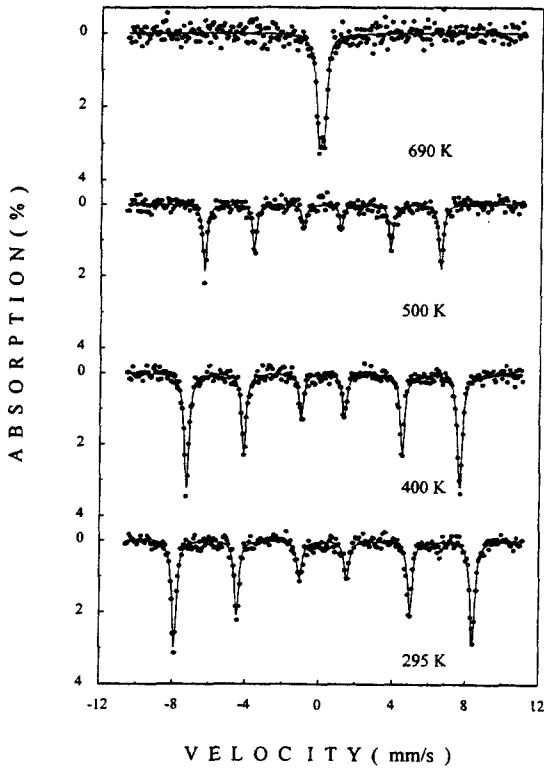


Fig. 3. Mössbauer spectra of  $GdFeO_3$  near the Neél temperature.

격자 부피가 더 커짐을 알 수 있다. Mohr 염 분석에 의해  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  에서  $y$  값을 0.11로 결정 하였다.

$GdFeO_3$  의 Mössbauer spectrum은 13 K 부터 800 K 까지 여러 온도에서 취하였으며 그 중 대표적인 것들은 Fig. 2, 3에서 보여주고 있으며  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  의 Mössbauer spectrum은 13 K 부터 실온까지 여러온도에서 취하였으며 그 중 대표적인 것들은 Fig. 4, 5에서 보여주고 있다.

Neél 온도 이하에서 Mössbauer spectrum은  $GdFeO_3$  의 경우 날카로운 6개의 공명 흡수선을 나타내며 이는 Fe-site가 산소 팔면체내에서 단일 site로 존재함을 알 수 있다.  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  의 경우 4.2 K에서는 6개의 공명 흡수선이 4 set으로 존재하며 210 K 부터는 이러한 흡수선들의 중앙에 1개의 double line이 존재하여 실온까지 그면적이 증가하는 super-paramagnetic의 현상을 관찰 할 수 있었다. 4 set의 6 line의 공명흡수선은  $Gd^{3+}$  이온에  $Sr^{2+}$  이온이 치환 되면서 전자가수가 일치 되지않아 six-fold coordinated site인 산소의 octahedral site ( $O_h$ ) 가 끊어져 five-fold coordinated site가 생겨나게 되는것과 아울러  $Fe^{3+}$  이온 대신에  $Fe^{4+}$  이온의 low-spin ( $^3T_{1g}$ )과 high spin ( $^5E_g, ^5T_{2g}$ ) 이 생성되어 생겨난 site로 볼 수 있다. 스펙트럼 중앙의 double line이  $Fe^{4+}$  의 high spin에 의한 것으로 볼 수 있다. [14] 이러한 스펙트럼을 자세히 분석하기 위하여 6 선을

Table 1. Magnetic hyperfine field  $H_{hf}$ , quadrupole splitting  $\Delta E_Q$ , isomer shift  $\delta$  and valence state for  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ ).  $\delta$  is relative to iron metal. (1, 3, 4: octahedral site, 2: five-fold coordinated site)

T(K)	x	Component	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	valence
13	0.0	1	558	0.07	0.35	$Fe^{3+}$ (HS)
13	0.5	1	554	0.02	0.35	$Fe^{3+}$
		2	510	0.04	0.35	$Fe^{3+}$
		3	490	-0.02	0.07	$Fe^{4+}$ (LS)
		4	261	0.01	-0.02	$Fe^{4+}$ (HS)
295	0.0	1	506	0.01	0.25	$Fe^{3+}$ (HS)
295	0.5	1	500	0.02	0.24	$Fe^{3+}$
		2	286	0.03	0.23	$Fe^{3+}$
		3	143	0.02	-0.24	$Fe^{4+}$ (LS)
		4	-	0.06	-0.07	$Fe^{4+}$ (HS)

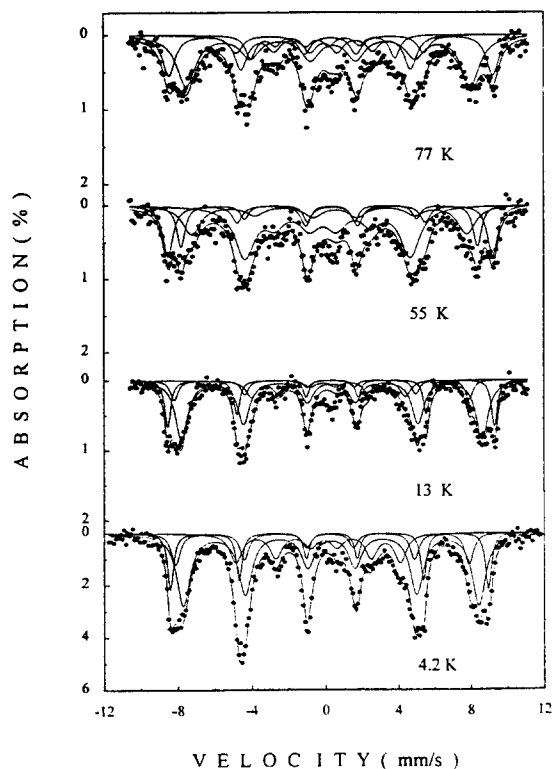


Fig. 4. Mössbauer spectra of  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  at low temperature.

Lorentzian 선형으로 최소자승법에 의하여 컴퓨터로 각 스펙트럼에 맞추었다. 이와 같이 분석한 결과를 Table 1에서 보여주고 있다. Table 1에서 component 1은  $O_h$ -site 이고 component 2는 five-fold coordinated site 이며 component 3은  $Fe^{+1}$  가의 low spin 그리고 component 4는  $Fe^{+1}$  가의 high spin 상태를 나타낸다. Mössbauer 분석에 의해  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}Fe^{3+}_{0.75}Fe^{1+}_{0.25}O_{3-y}$ 의 철이온 분포를 알 수 있었다.

$GdFeO_3$ 는 13 K에서 초미세자기장값은 558 kOe 이고 이성핵적 이동값은 0.35 mm/s 로 전형적인  $Fe^{3+}$  이온을 나타내었다. Néel 온도 결정을 위해 Mössbauer 분광기의 동축의 속도를 zero 에 놓고 5 K/min 의 온도 상승율의 thermal scan 방식에 의해  $GdFeO_3$ 는 690 K,  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ 는 515 K 임을 알 수 있었고 이를 Fig. 6 과 7 에 나타내었다.

Fig. 8은 초미세 자기장값의 평균값의 온도에 따른 변화로 Néel 온도  $T_N$ 에 대한 환산된 온도  $T/T_N$ 에서의 절대 영도에서의 초미세자기장  $H_{hf}(0)$ 에 대한 환산된 초미세자기장  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ 의 변화값을 나

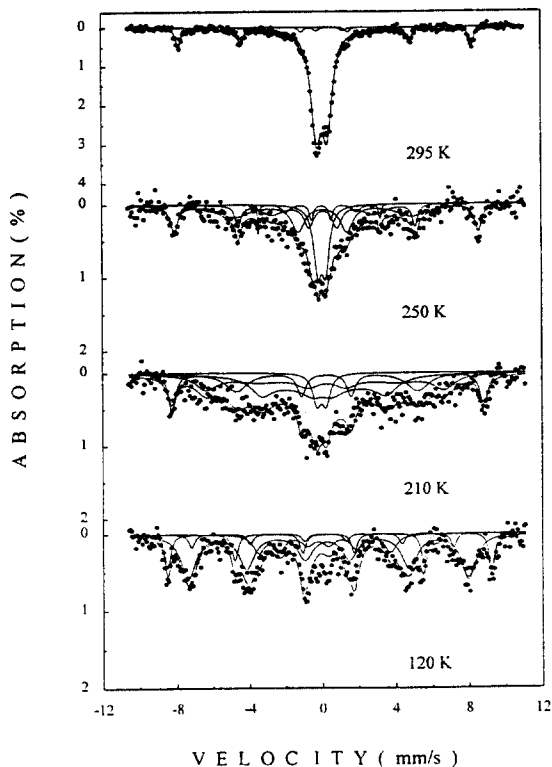


Fig. 5. Mössbauer spectra of  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  near the room temperature.

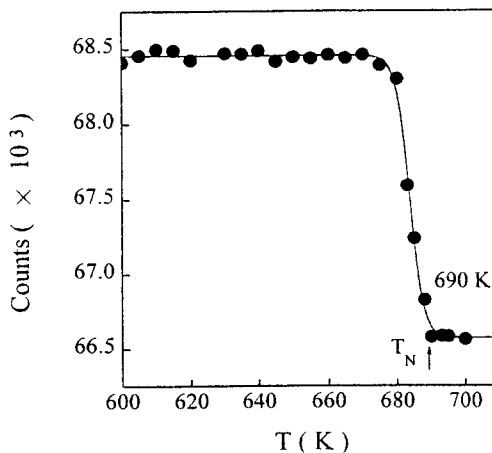


Fig. 6. Counts measured for 10 s at zero Doppler velocity as a function of temperature for  $GdFeO_3$ .

타내고 있다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험 값이며 이에 대해 실선으로 표시된 값은 spin 값이 S

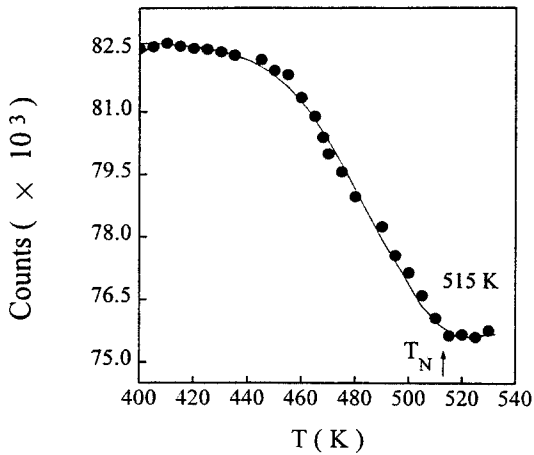


Fig. 7. Counts measured for 10 s at zero Doppler velocity as a function of temperature for  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ .

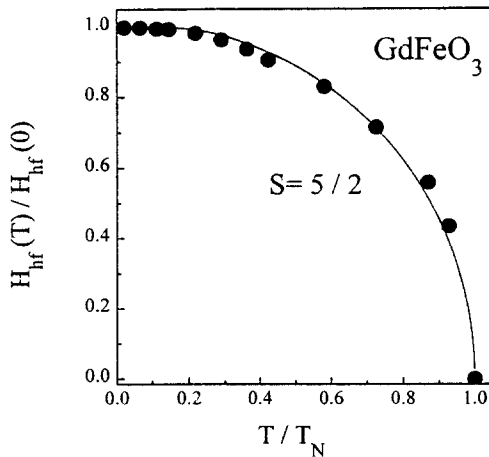


Fig. 8. Reduced magnetic hyperfine field  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$  against reduced temperature  $T/T_N$  for  $GdFeO_3$ .

=5/2 Brillouin 이론 곡선으로써 오차 범위내에서 명확하게 잘 따르고 있다. 그러므로  $GdFeO_3$  내의  $Fe^{3+}$  이온들은  $S=5/2$ 의 high spin 상태로  $t_{2g}^3e_g^2$ 로 존재함을 알 수 있었다.

철의 전자가 +3가 이므로 d-orbital 내에서 전도 전자는  $e_g$  내의 전자들이고 전자의 전이를 통하여 에너지를 낮추고자 한다. 이때 전자의 전이는 이웃한 산소를 통하여 일어나므로  $GdFeO_3$ 의 경우  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ 의 초교환 상호 작용(superexchange interaction)이

존재하게 된다.  $GdFeO_3$  경우 일반적으로 sublattice spin의 canting에 의한 약한 강자성 상호 작용(weak-ferromagnetic)이 생기는 것으로 알려져 있다[14]. 이러한 weak-ferromagnetism이 생기는 이유는 산소 팔면체의 zig-zag 배열에 의하여 spin의 방향이 틀어짐에 의하여 생기는 현상이다. [4]  $GdFeO_3$ 와  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ 의 Debye 온도를 결정하기 위해 되튀임은 확률(recoil free fraction)  $f$ 에 Debye 모델을 도입하면 다음과 같이 된다. [15]

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2k_B\Theta}\left(1 + \frac{4T^2}{\Theta^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{xdx}{e^x - 1}\right)\right] \quad (3)$$

여기서  $E_R$ 은 14.4 keV  $\gamma$ -선에 대한  $^{57}Fe$ 의 되튀임에너지이고  $\Theta$ 는 Debye 온도이며,  $k_B$ 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 온도  $T$ 에서 Mössbauer spectrum의 전체 공명 흡수 면적  $F$ 는  $f$ 에 비례하므로  $\ln f = \ln F + const.$ 의 형태로 쓸 수 있다. 원자의 질량을  $m$ , 원자간 거리를  $R_0$ 라고 할 때 고체의 녹는 온도  $T_s \propto m \cdot \Theta \cdot R^2$ 에 비례하므로 Debye 온도는 물체의 굵기를 나타낸다고 할 수 있다.  $GdFeO_3$ 의 Debye 온도는 Mössbauer spectrum 공명흡수면적의  $\ln F$ 와 온도  $T^2$ 과의 함수 관계를 Fig. 9와 10에 나타냈으며 이로 부터 얻은  $GdFeO_3$ 의 Debye 온도는 780 K로 이는 Trevies 등이 구한 770 K와 거의 일치함을 알 수 있다. [10]  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ 의 Debye 온도는  $O_h$ 의 경우 196 K, five-fold coordinated site는 272 K이다.

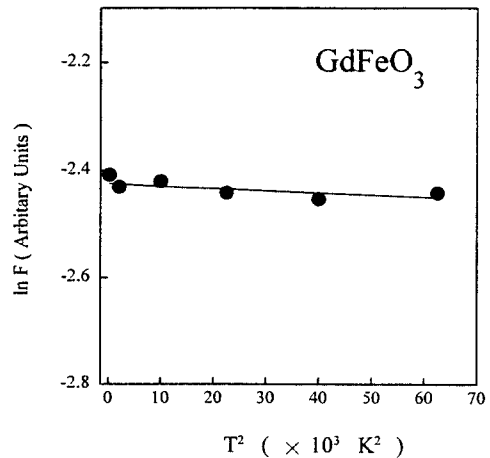


Fig. 9. Natural logarithm of the absorption area,  $F$ , vs  $T^2$  for the spectra of  $GdFeO_3$ .

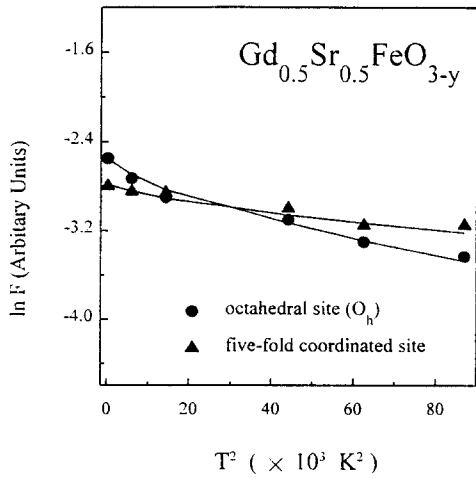


Fig. 10. Natural logarithm of the absorption area,  $F$ , vs  $T^2$  for the spectra of  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ .

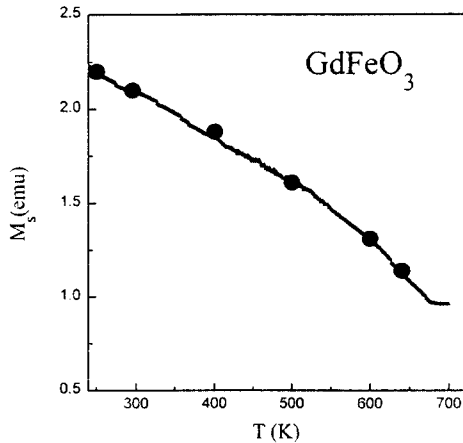


Fig. 11. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 10 kOe for  $GdFeO_3$ . The solid circles are average normalized magnetic hyperfine fields taken from Mössbauer spectra.

Fig. 11, 12 은  $GdFeO_3$  와  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  에 외 부자장 10 kOe로 가했을 때 온도에 따른 자기 모우멘 트값의 변화를 나타낸 것이다. 원으로 표시된 것은 Mössbauer 결과에 따른 초미세 자기장을 규격화시킨 값이고 실선은 자기 모멘트 값이다.  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$  의 경우  $Fe^{4+}$  이온에 의한  $Fe^{4+}-O^2-Fe^{3+}$  초교환 상호작용과  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  의 초교환 상호 작용이 존재 한다. 또한,  $Gd^{3+}$  자리에  $Sr^{2+}$  이온이 치환되면서 산소 팔면체가 끊어 지게 되어 five-fold coordinated site 와

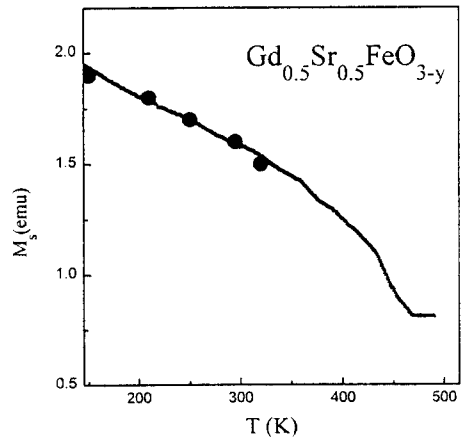


Fig. 12. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 10 kOe for  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ . The solid circles are average normalized magnetic hyperfine fields taken from Mössbauer spectra.

$T_d$  site 가 생기게 되는데 이로인해 산소 팔면체의 zig-zag 배열은 풀어지고 약한 강자성 상호 작용이 사라지게 되어 반강자성의 spin 배열을 나타내며 Néel 온도가 내려 감을 확인 할수 있었다. [16-18]

### 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 특정 연구비 (97-07-02-04-01-5)에 의해 수행 되었으며 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] F. S. Galasso, "Structure and Properties of Inorganic Solids" Pergamon Press, Oxford (1970).
- [ 2 ] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica, **16**, 337 (1970).
- [ 3 ] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica, **19**, 120 (1953).
- [ 4 ] S. Geller, J. Chem. Phys., **24**, 1236 (1956).
- [ 5 ] D. L. Wood, J. P. Remeka and E. D. Kolb, J. Appl. Phys., **41**, 5315 (1970).
- [ 6 ] E. D. Kolb, D. L. Wood and R. A. Laudze, J. Appl. Phys., **39**, 1362 (1968).
- [ 7 ] P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. E. Buchanan J. Chem. Phys., **41**, 2429 (1964).

- [ 8 ] E. Fournes, Y. Potin, J. C. Grenier, G. Demazeau, and M. Pouchard Solid State Com. **62**, 239(1987).
- [ 9 ] M. Eibsch tz, G. Grodetsky, S. Shtrikman and D. Trev, J. Appl. Phys., **35**, 1071(1964).
- [10] D. Treve J. Apply. Phys., **36**, 10331(1965).
- [11] C. S. Kim, H. M. Ko, M. Y. Ha and J. Y. Park, IEEE Trans. on Mag. **27**, 5456 (1991).
- [12] J. B. Shannon, Acta Crystallogr. A, **32**, 751 (1976).
- [13] K. Liu, X. W. Wu, Phys. Rev B. **54**, 3007 (1996).
- [14] C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, J. Y. Park, S. J. Lee and C. H. Yo, IEEE Trans. on Mag. **30**, 4918 (1994).
- [15] H. N. Ok, K. S. Baek, E. C. Kim and C. S. Kim, Phys. Rev. B, **48**, 3212 (1993).
- [16] Donhang Liu, Xiyao and L. E. Cross J. Apply. Phys., **71**, 5115(1992).
- [17] C. H. Yo, E. S. Lee and M. S. Pyon, J. Solid State Chem. **73**, 411(1988).
- [18] E. Garci -Gona alez, M. Parras, J. M. Gona alez-calbet and M. Vallet-Reg J. Solid State Chem. **125**, 125(1996).

## Mössbauer Studies of Perovskite $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ ( $x=0.0, 0.5$ )

Young Rang Uhm and Chul Sung Kim

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

Jung Chul Sur

*Department of Physics, Wonkwang University, Igsan 570-749*

Young-Jei Oh

*KIST, Seoul 136-791*

(Received 4 March 1998, in final form 10 April 1998)

Crystallographic and magnetic properties of perovskite  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ ) substituted  $Sr^{2+}$  having larger ionic radius than  $Gd^{3+}$  at  $GdFeO_3$  have been studied by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and VSM. The crystal structures are found to be orthorhombic with the lattice parameters :  $a_0=5.53 \text{ \AA}$ ,  $b_0=5.608 \text{ \AA}$ ,  $c_0=7.724 \text{ \AA}$  for  $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}$ .  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $x=0.0, 0.5$ ) have been investigated over temperature range from 4.2 to 690 K using the Mössbauer technique. The Néel temperature of  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  system is 690 K with x value of 0.0 and 515 K with x value of 0.5. Analysis of Mössbauer spectra and Mohr's salt analysis for  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  demonstrated the existence of the mixed valence states of iron and the coordination state of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{4+}$  ions. The Corresponding hyperfine parameters for  $GdFeO_3$  are compatible with  $S=5/2 Fe^{3+}$  in octahedral coordination.