

## Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>의 Mössbauer 분광학적 연구

국민대학교                      김성백\*, 박기택, 김철성,  
한국의국어대학교              이보화,

### Mössbauer studies of Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>

Kookmin Univ.                      Sung Baek Kim\*, Key Taeck Park, Chul Sung Kim,  
Hankuk Foreign Studies              Bo Wha Lee,

#### 1. 서      론

A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba) 계 산화물은 일찍이 F. K. Patterson<sup>[1]</sup>과 F. S. Galasso<sup>[2]</sup> 등에 의해 원자들의 bond distance와 superexchange 중심으로 연구되었다. 그런데 최근 Kobayashi<sup>[3]</sup> 등은 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 물질로부터 상온에서 spin polarized giant tunneling magnetoresistance 현상을 확인하였다. 또한 이들은 전자구조 계산을 통하여 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>가 localized up spin Fe<sup>3+</sup> ( $3d^6; t_{2g}^3 e_g^3$ )와 itinerant down spin Mo<sup>5+</sup> ( $4d^1; t_{2g}^1$ )의 전자들이 ordered된 ferrimagnetic half metallic state임을 보고하였다. 따라서 많은 학자들에 의해 초거대자기저항 (CMR)과 관련하여 ordered perovskite (또는 double perovskite) Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>가 연구되어지고 있으나, 거의 대부분의 연구 결과<sup>[4]-[6]</sup> 이들은 saturation magnetization(Ms) 값이 Kobayashi가 발표한 4 μ<sub>B</sub> f.u.<sup>-1</sup> 보다 훨씬 못 미치는 실정이다. 이러한 결과들은 일부의 Fe<sup>3+</sup>와 Mo<sup>5+</sup> 이온들이 ordered되지 못하고 random하게 배열된 (disordered) 것에 기인한다고 보아 왔으나, 최근 single crystal Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>에서도 Ms 값이 3.2 μ<sub>B</sub> f.u.<sup>-1</sup>으로 측정되었음이 발표되었다<sup>[7][8]</sup>. 특히 Moritomo<sup>[8]</sup> 등은 중성자 회절 실험의 정량적인 분석을 통하여 Fe 이온의 magnetic moment가 3.9 μ<sub>B</sub>, Mo 이온의 magnetic moment가 -0.9 μ<sub>B</sub> 인 것을 확인하였다. 이는 Fe<sup>3+</sup>에 해당하는 5 μ<sub>B</sub> 보다 훨씬 작은 값으로, Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>-Mo<sup>5+</sup> 결합시 Fe 이온의 전자 중 일부분이 delocalized 됨으로 보고있다. 또한 Linen<sup>[9]</sup> 등은 Fe 이온과 결합하는 산소 이온의 deficient에 따른 Fe 이온의 valence electron fluctuation으로 설명하고 있다.

본 연구에서는 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 시료에 대하여 원자의 입장에서 실험이 가능한 Mössbauer 분광기를 이용하여 연구를 수행하였다. Mössbauer 분광학적 연구는 Fe 원자의 γ-선 공명 흡수를 이용한 불확정성 원리를 만족하는 실험으로, Fe 원자의 거동으로부터 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 시료의 자기적 성질을 측정할 수 있는 매우 흥미있는 연구이다.

#### 2. 실험방법

고순도(99.99 % 이상)의 SrCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>6</sub> powder를 출발 물질로 사용하여 전통적인 solid-state reaction 방법으로 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 시료를 제조하였다. MoO<sub>6</sub>의 Mo<sup>6+</sup> 이온을 Mo<sup>5+</sup>-O<sup>2-</sup>-Fe<sup>3+</sup> bond 구조로 합성하기 위해 H<sub>2</sub>(1 %) 가스와 Ar(Bal.) 가스가 혼합된 환원 가스 분위기를 이용하여 1,100 °C에서 6 시간동안

반응시켰고, 3,500 psi 이상의 압력으로 pellet을 만든 후, 1,200 °C에서 4 시간동안 동일한 가스 분위기에서 소결하였다.

제조된  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  시료의 결정 구조 및 조성 분석을 수행한 후, Mössbauer spectrum을 측정하기 위하여 약 50 mg의  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  powder를 Al-foil 사이에 균일한 두께로 packing 하였다. Mössbauer spectrum은 15 K 부터 450 K까지 여러 온도에서 측정하였으며, 이 때 시료에 열전달을 위하여 양면을 Be판으로 막은 Cu holder에 시료를 장착하고 Mössbauer spectrum 측정을 수행하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

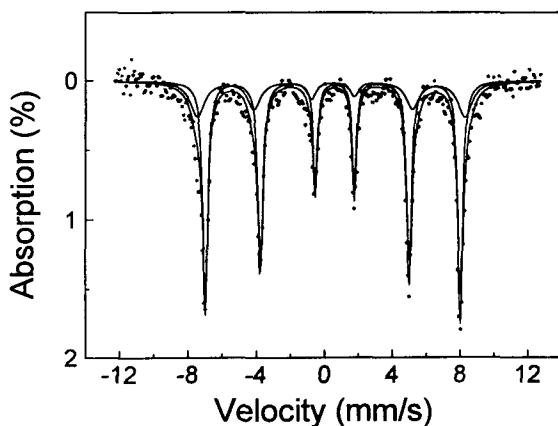


Figure 1은  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 의 15 K에서 측정한 Mössbauer spectrum으로 natural Fe의 선폭을 고려하여 Lorentzian 2 set (12 line)으로 분석하였다. 비교적 선폭이 날카로운 6 line은 전체 spectrum의 면적에 대하여 약 71 %의 면적비를 보이고 있으며, 이는 Fe 원자 주변의 원자 배열이 규칙적임을 나타내고 있다. 이로부터 Fe 원자와 Mo 원자가 각 결정축에 대하여 ordered 되어 있음을 알 수 있고, 반면에 선폭이 넓은 6 line으로부터 약 29 %가 disordered 되어 있음을 알 수 있다. 온도 증가에 따라 선폭이 날카로운 6 line의 면적비가 조금씩 감소하는 것으로 보아, Fe-

Mo 원자의 ordering이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 한편 Fe의 valence state에 대한 정보를 가지고 있는 isomer shift 값은 상온에서 0.45 mm/s로  $\text{Fe}^{3+}$ 의 high spin 상태임을 알 수 있다.

$T_C$  측정을 위하여 Mössbauer 분광기의 Doppler 속도를 zero의 속도에 놓고 온도를 290 K부터 450 K까지 2 K/min의 비율로 상승시키면서 각 온도에서 일정시간(10 s) 동안 계수기에 들어오는  $\gamma$ -선의 세기를 계수하였다. 상자성체로 자기적 배열이 사라짐에 따라 공명 흡수 계수가 급격히 감소하는 425 K를  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 의  $T_C$ 로 결정하였다.

### 4. 참고문헌

- [1] F. K. Patterson, C. W. Moeller, and R. Ward, *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).
- [2] F. S. Galasso, F. C. Douglas, and R. J. Kasper, *J. Chem. Phys.* **44**, 1672 (1966).
- [3] K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [4] R. P. Borges, R. M. Thomas, C. Cullinan, J. M. D. Coey, R. Suryanarayanan, L. Ben-Dor, L. Pinsard-Gaudart, and A. Reolevschi, *J. Phys. : Condens. Matter* **11**, L445 (1999).
- [5] J. P. Zhou, R. Dass, H. Q. Yin, J. -S. Zhou, L. Rabenberg, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **87**, 5037 (2000).
- [6] T. H. Kim, M. Uehara, S-W. Cheong, and S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1737 (1999).
- [7] Y. Tomioka, T. Okuda, R. Kumai, K. -I. Kobayashi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61**, 422 (2000).
- [8] Yutaka Moritomo, Sheng Xu, Akihiko Machida, Takumi Akimoto, Eiji Nishibori, Masaki Takata, Makoto Sakata, and Kenji Ohoyama, *J. Phys. Soc. Of Japan* **69** (6), 1723 (2000).
- [9] J. Linden, T. Yammamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi, and T. Pietari, *Appl. Phys. Lett.* **76** (20), 2925 (2000).