

## $K^{1+}$ 치환에 따른 $Ba_2FeMoO_6$ 의 자기적 특성 (Effect of $K^{1+}$ Substitution on Magnetic Properties of $BaFeMoO_6$ )

한국의국어대학교

양현모\*, 한혁, 성진규 이보화

### 1. 서론

Fe과 Mo 이온들이 교대로 정렬되어 있는 이중 perovskite 구조를 갖는  $A_2FeMoO_6$  ( $A=Ca, Sr, Ba$ ) 화합물들은  $Fe^{3+}$  ( $S=5/2$ )와  $Mo^{5+}$  ( $S=1/2$ ) 스핀들 사이의 커다란 반강자성 상호작용으로 이론적으로 단위구조식(formula unit) 당  $4\mu_B$ 의 saturation magnetization( $M_s$ )과 310K-420K사이의  $T_c$ 에서 준강자성 상태를 갖는다.<sup>1-3</sup> A-site의 평균이온반경( $\langle r_A \rangle$ )이 증가함에 따라 이 화합물들의 결정구조는  $A=Ca$ 의 경우 Monoclinic에서 Tetragonal( $A=Sr$ )로 그리고 최종적으로  $A=Ba$ 의 경우 Cubic으로 점진적으로 변화하며,  $A=Sr$ 의 경우에 최고 높은  $T_c$ 를 보이고 있다.<sup>3</sup> 최근  $A_2FeMoO_6$ 의  $A^{2+}$  자리에  $La^{3+}$ 를 치환한 경우에 치환 양이 증가함에 따라  $T_c$ 의 증가를 보이는 연구가 보고되었다.<sup>4,5</sup> 이러한  $T_c$ 의 증가는 2가 이온 대신 3가 이온의 치환에 따른 electron doping 효과와  $\langle r_A \rangle$ 의 변화로 인한 electronic bandwidth의 변화 때문으로 생각할 수 있다. 본 연구에서는  $Ba^{2+}$  이온 자리에  $K^{1+}$  이온을 치환하여, 치환 양의 증가에 따른  $Ba_{2-x}K_xFeMoO_6$  (BKFMO)의 자기적 성질들을 조사하였다.

### 2. 실험방법

BKFMO 다결정 시료들은 5%  $H_2/Ar$  gas 분위기에서 고체 상태 반응법으로 제작하였다. X-선 회절(Rigaku, Mini Flex) 측정을 통하여 단일상이 형성되어 있는지 확인하였고, magnetization은 VSM(Lake Shore, model 7300)을 이용하여 자기적 특성을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 BKFMO 다결정 시료들의 XRD 측정 결과를 나타낸 것으로, BKFMO는  $Fm3m$ 의 cubic 구조임을 확인하였다. XRD 회절 분석에서 나타난 (111)과 (311) peak은 이중 perovskite  $A_2B'B''O_6$ 의  $B'/B''$  자리에 Fe과 Mo 이온이 잘 정렬되어 있다는 것을 의미한다. Fe과 Mo 이온의 정렬도를 나타내는 XRD peak의 상대적 강도(intensity)인  $I(111)/I(220)$ 가  $x=0$ 의 경우 3.4%에서  $x=0.1, 0.2$ 의 경우 2.0, 1.9%로 점차적으로 감소함을 알 수 있었다.  $Ba^{2+}$ 의 이온반경( $1.61\text{\AA}$ )과 비슷한  $K^{1+}$  이온( $1.64\text{\AA}$ )을 치환할 때, 치환양이  $x=0$ 에서  $x=0.2$ 까지 증가함에 따라 lattice parameter는  $8.0744\text{\AA}$ 에서  $8.0798\text{\AA}$ 으로 약간 증가하였다. 이는  $Ba^{2+}$ 의 자리에 이온반경이 작은  $La^{3+}$  이온( $1.36\text{\AA}$ )을 치환한  $Ba_{2-x}La_xFeMoO_6$  (BLFMO)의 lattice parameter가  $x=0$ 일 때  $8.0744\text{\AA}$ 에서  $x=0.2$ 일 때  $8.0509\text{\AA}$ 으로 치환 양이 증가하면서 감소한 경우와 대비된다. 이는 치환한 이온들의 이온반경 때문에 기인한 효과임을 알 수 있었다.

그림 2는 BKFMO의 15K에서의 자기장에 따른 자화값을 측정한 결과를 나타낸 그림이다. 삽입된 그림은 10K에서  $x=0$ 의 magnetic hysteresis loop를 측정한 것으로,  $x=0$ 의  $M_s$ 값인  $3.9\mu_B/f.u.$ 은 이론적인 값인  $4.0\mu_B/f.u.$ 에 근접하며 이는  $x=0$ 에서 Fe/Mo이 잘 정렬되어있음을 알 수 있다. BKFMO의  $M_s$ 값을 anti-site defect

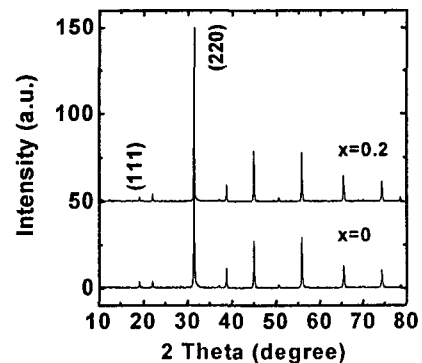


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern for  $Ba_{2-x}K_xFeMoO_6$ .

concentration (AS)와  $K^{1+}$ 이온의 치환량을 고려하여 이론적으로 계산한 식은 다음과 같다.

$$M_s = (1-2AS)(4+x) \quad (1)$$

AS가 같은 경우, 식 (1)에서 알 수 있듯이 이론적으로  $x$ 가 증가함에 따라  $M_s$ 값은 증가하여야 한다. 그러나 5kOe 에서  $M$ 값을 측정한 결과  $x=0$ 인 경우  $3.8 \mu_B/f.u.$ 에서  $x=0.2$ 인 경우  $3.6 \mu_B/f.u.$ 까지 감소하였다. 따라서 실제로는  $M_s$ 값이 치환량  $x$ 가 증가함에 따라 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이는  $x$ 가 증가함에 따라 Fe과 Mo 이온들간의 부분적인 disorder로 인한 antisite defects의 증가로 인한 결과로 예상된다.

그림 3은 BKFMo에 20Oe의 외부 자기장을 가해주고 온도에 따른 magnetization  $M(T)$ 를 측정하여 200K에서의  $M$ 값으로 규격화한  $M(T)/M(200K)$ 를 나타낸 것이다.  $M(T)$ 를 온도에 따라 미분하여 그 기울기가 최대가 되는 점을  $T_c$ 로 결정하였다. 그 결과,  $x$ 가 증가함에 따라 BKFMo의  $T_c$ 는  $x=0$ 일 때 316K에서  $x=0.2$ 일 때 265K( $x=0.2$ )로 치환량이 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 BLFMo의 경우 같은 방법으로 정의해준  $T_c$ 가  $x=0$ 일 때 316K에서  $x=0.2$ 일 때 334K로 치환량이 증가함에 따라 증가하였다. 이러한  $T_c$ 의 변화가 2가 이온 대신 1가 이온 또는 3가 이온의 치환에 따른 carrier doping 효과와  $\langle r_A \rangle$ 의 변화 때문이라고 생각한다면, BKFMo의 경우  $K^{1+}$ 이온반경이  $Ba^{2+}$ 이온반경과 비슷하기 때문에 BKFMo의  $T_c$  감소는  $\langle r_A \rangle$ 의 증가보다는 carrier doping 효과로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

$Ba_{2-x}K_xFeMoO_6$ 에서  $x$ 가 증가함에 따라 lattice parameter가 증가하였으며, antisite defects의 증가로 인하여  $M$ 값이 감소하였으며,  $T_c$ 는 감소하였다.

#### 5. Reference

- [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] C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, and J. M. De Teresa, J. Phys.:Condens. Matter 12, 8295 (2000).
- [4] J. Navarro, C. Frontera, L1. Balcells, B. Martinez, and J. Fontcuberta, Phys. Rev. B 64, 92411 (2001).
- H. M. Yang, W. Y. Lee, H. Han, and B. W. Lee, J. Appl. Phys. 93, (2003) to be published.

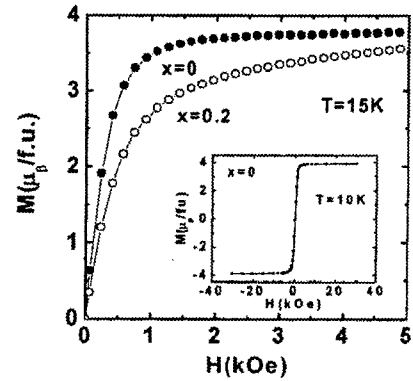


Fig. 2. Magnetization for  $Ba_{2-x}K_xFeMoO_6$  at 15K. (Inset: Magnetization for

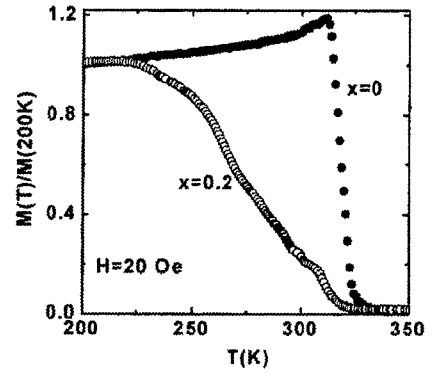


Fig. 3.  $M(T)$  for  $Ba_{2-x}K_xFeMoO_6$  measured at 20 Oe.