

외부자기장 피스바우어 분광기를 이용한 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ 의 자기적 특성 연구

(Magnetic properties of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ by external field Mössbauer spectrometry)

국민대학교 강건욱*, 김철성

연세대학교 옥항남

1. 서론

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 는 열처리 온도에 따라 팔면체 (B) 자리에 분포하는 양이온이 정렬하는 방식이 달라져 결정학적 구조가 두가지로 나뉘는데, 1000 °C의 고온에서 형성되는 무작위 정렬 구조 (disordered structure)가 있고, 750 °C의 저온에서 형성되는 정렬된 구조 (ordered structure)가 있다. 무작위 정렬 구조는 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 의 space group에 속하고, 정렬된 구조는 B 자리에 위치하는 원자가 1:3비율로 정렬되면서 대칭성이 감소하여 $\text{P}4_3\bar{2}$ 의 space group에 해당한다[1]. 이러한 구조적 특징이외에 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 물질은 철 이온의 전하상태가 +3가를 가지고 있어서 자기적 초미세 자기장을 연구할 때 철의 스핀상태만을 고려하면 되므로 명확한 정보를 알기 쉽다. 이러한 이유로 Li-Ferrite 계열이 기초 학문 분야에서 많이 연구되어지고 있고, 철 이온 대신 여러 가지 반자성 물질을 치환하여 초미세자기장의 국부적인 근접이온과의 관계, 경사진 스핀배열, spin flop과 같은 다양형태의 완화효과 등 많은 특성들이 연구되어져 왔다. 하지만, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 는 Néel온도가 높아 상자성 영역의 자화율 정보를 얻기가 어려우므로 자기적 성질을 연구하는데 단점이 있고[2], 초교환 적분상수의 특이성을 보이기도 한다[3]. 이에 본 연구에서는 비자성물질인 Rh을 철 이온 대신 치환한 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ 를 제조하여 결정학적 구조의 변화를 규명하고, 외부자기장하에서의 피스바우어 분광법을 이용하여 시료의 미세적 자기성질을 밝히며 SQUID magnetometer를 이용한 거시 자기적 특성도 조사하여 전체적인 자기적 성질을 연구한다.

2. 실험방법

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ 는 Fe_2O_3 (99.999 %), Li_2CO_3 (99.999 %), Rh_2O_3 (99.95 %)와 ^{57}Fe enriched Fe_2O_3 (99.999 %) 분말을 사용하여 직접 합성법으로 만들었다. 각 분말의 습기를 제거하기 위하여 350 °C에서 2시간 동안 가열하였고, 적정 당량비로 정확히 섞어 마노에 곱게 갈았다. 이때, 피스바우어 측정을 용이하게 하기 위해 ^{57}Fe 을 전체 금속시료의 3 at. % 가 되도록 첨가하였다. 준비된 시료를 700 °C에서 12시간 소결하고 그 후 950 °C에서 24시간 동안 1차 열처리한 후 물속에서 급냉하였다. 1차 열처리한 시료에 균질성을 좋게 하기 위하여 마노에 곱게 간 후 수압기를 사용하여 6000 N/cm^2 의 압력을 가해 알약 모양으로 만들었다. 이 시료를 1차 열처리 때와 마찬가지로 950 °C에서 24시간 열처리한 후 급냉하였다. 시료를 분말로 곱게 갈아 X-선 회절도를 MacScience 회사의 MO3X -HF 모델을 사용하여 취하였다. 실험에 사용된 피스바우어 분광계는 Rh 금속에 확산시킨 25mCi ^{57}Co 를 사용한 전기역학적인 등가속도형 분광계이다. 시료는 질화보론(BN)분말과 섞어 두개의 얇은 BN판 사이에 끼운 후 측정하였다. 두께효과에 의한 흡수율의 포화를 막기 위해 유효두께가 1.5가 되도록 시료와 BN을 섞고, 0.2 mm 정도가 되도록 압축하여 실험하였다.

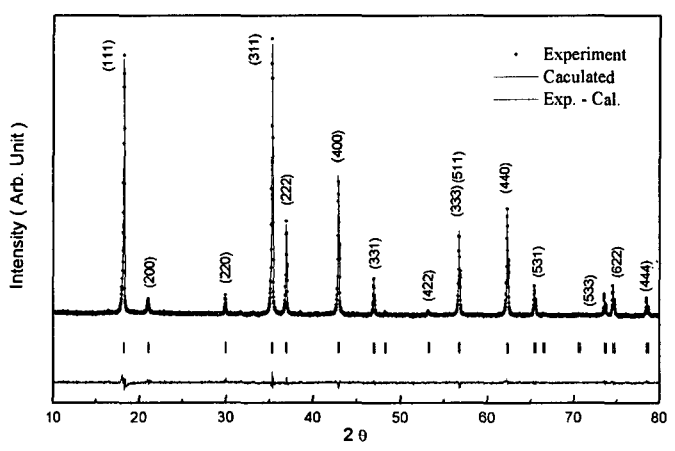


그림. 1 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ 의 X-선 회절도

3. 실험결과 및 고찰

시료의 결정학적 구조는 (그림 1)의 X-선 회절도를 분석하여 A자리에 Li와 Fe가 동등한 비율로 차지하고 구조적으로 정렬된 구조를 나타내었으며, 아래 (표. 1)에 해당하는 좌표를 가지며 space group은 F43m이다.

원자	자리	좌표
Li	(4a)	(0, 0, 0) ; f. c.
Fe	(4d)	(3/4, 3/4, 3/4) ; f. c.
		(x, x, x), (\bar{x} , \bar{x} , x)
Fe, Rh	(16e)	(\bar{x} , x, \bar{x}), (x, \bar{x} , \bar{x}) x = 0.376 ; f. c.
O1	(16e)	x = 0.135 ; f. c.
O2	(16e)	x = 0.616 ; f. c.

표. 1 단위세포내 원자의 위치

이러한 정렬구조는 (200) 평면의 반사가 보이는 것으로 알 수 있다. 시료의 격자상수는 8.434(8) Å이다. 이러한 A자리의 1:1 정렬로부터 B자리 주위의 A자리 금속이온들은 고정된 자리를 차지하고, A자리 주위의 B자리 금속이온은 무작위 분포를 함에 따라 (그림. 2)에서 나타난 것처럼 뫼스바우어 스펙트럼에서 선폭의 온도의존성이 달라짐을 드러내었다. 스펙트럼에서 바깥쪽이 A 자리에 해당하며, 안쪽은 B자리에 해당한다. 각 자리의 철 이온 상태는 +3가의 이온상태를 가지고 있고, Néel온도는 260 ± 3 K 이다. 각 자리의 면적비의 온도의존성에 따른 분석으로부터 구한 A자리의 Debye 온도는 387 ± 3 K 이고, B자리는 464 ± 3 K 이다. 자화율을 측정하여 구한 단위분자당 자기모멘트는 $0.49 \mu_B$ 이었으며, 이는 평행한 자기구조를 가지는 Néel 모형에 의해 계산된 값과 잘 일치한다.

4. 결론

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.0}\text{Rh}_{1.5}\text{O}_4$ 는 A자리에 분포하는 금속이온이 정렬된 결정구조(F43m)를 가졌으며, 이로 인하여 60 kOe 외부자기장하에서의 각 자리의 초미세 자기적 특성이 달라짐을 보였고, SQUID를 통한 거시자성의 자화율측정으로부터 얻은 자기모멘트를 뫼스바우어 스펙트럼으로 얻은 양이온 분포모형으로부터 계산한 값과 비교한 결과로부터 시료의 자기적 구조는 평행한 스핀구조(collinear spin structure)를 가진다.

5. 참고문헌

- [1] P. B. Braun, Nature **170**(4539), 1123(1952).
- [2] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Review **B19**, 499(1979).
- [3] Hang Nam Oak, Kyung Seon Baek and Kyung Soo Yu, J. Phys. : Condens. Matter **10**, 1131(1998).

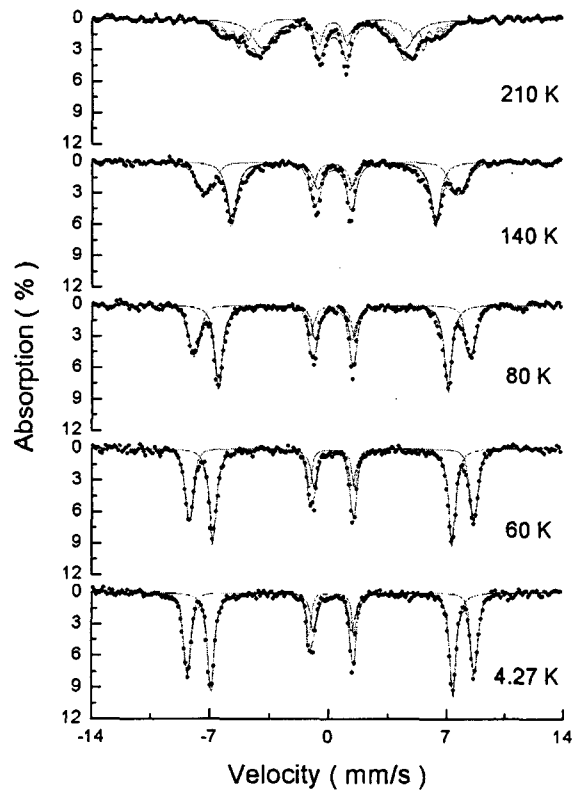


그림. 2 60 kOe 자기장에서 온도에 따른 뫼스바우어 스펙트럼