

육방정계 $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 의 전기사중극자 특이성 연구
 (A studies on the anomaly of electric quadrupole splitting for hexagonal $\text{HoMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$)

김성백*, 강지훈, 김철성
 국민대학교

1. 서론

일반적으로 RMnO_3 (R=희토류 원소) 화합물에서 R^{3+} 이온은 원자번호가 증가함에 따라 이온 반경이 감소하게 되므로, perovskite orthorhombic 구조의 LaMnO_3 로부터 DyMnO_3 쪽으로 갈수록 결정학적 뒤틀림이 증가하다가, HoMnO_3 물질부터는 hexagonal 구조를 갖는 것으로 알려지고 있다.[1] 최근 이러한 물질에서 multiferroic 특성이라고 불리는 즉, 강유전체이면서 동시에 강자성체 특성이 관측되어 주목 받고 있다.[2] 본 연구에서는 hexagonal 구조의 HoMnO_3 를 모조성으로 하여, Mn 자리에 ^{57}Fe 가 미량 치환된 $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 시료를 제조하여 Mössbauer 분광학적 연구를 수행하였다.

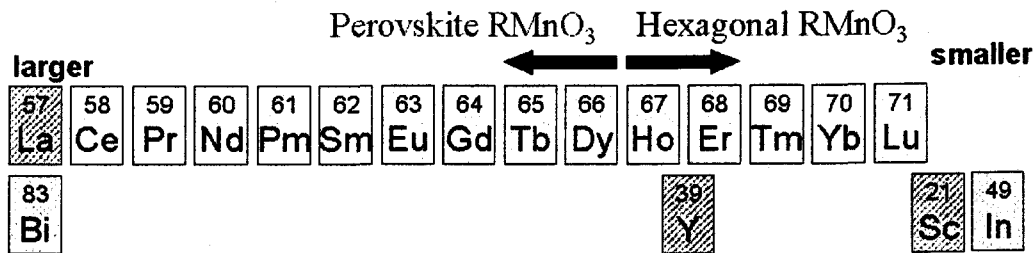


그림 1. R^{3+} 이온의 크기에 따른 RMnO_3 물질의 결정학적 구조.

2. 실험방법

습기를 제거한 고순도(99.999 % 이상)의 Ho_2O_3 , MnO_2 , $^{57}\text{FeO}_3$ 분말을 각각 적정 당량비로 혼합한 후, 1200~1400 °C 온도영역에서 3회 이상 열처리(sintering)하여, 고상 반응법(solid state reaction)으로 $\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 분말 시료를 합성하였다.

결정구조 분석을 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 Rigaku 회사의 x-선 회절기를 이용하였고, 자기화 측정은 5 T 까지 인가할 수 있는 초전도양자간섭장치(SQUID-Quantum Design)를 사용하여 2 K에서 300 K의 온도 범위에서 측정하였다. 또한 같은 회사의 PPMS를 이용하여 열용량 및 강유전 상수를 측정하였으며, Mössbauer 스펙트럼의 실험은 전통적인 전기역학적 등가속도형 분광계를 이용하여 4.2 K에서부터 상온까지의 온도 영역에서 수행하였다. 이 때 감마선원은 Rh 금속에 확산된 50 mCi의 ^{57}Co 단일 선원을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

$\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.05$) 분말 시료는 모두 단일상의 hexagonal 구조로 분석 되었으며, Fe 이온의 치환량이 7 %가 넘으면 단일상으로 합성되지 못하고 Ho-orthoferrite 등의 2차상을 갖는 것으로 나타났다.

HoMnO_3 의 경우 온도 변화에 따른 열용량(heat capacity) 측정 결과 5 K, 36.5 K, 73 K 의 온도 영역에서 각각 상전이가 있음을 확인할 수 있었으며, 5 K 및 73 K 상전이는 Ho 과 Mn 이온의

ordering으로 이해되며, 36.5 K 부근의 상전이는 Mn 이온의 spin이 재정렬(spín reorientation) 하는 것으로 설명된다.[3] 이는 강유전 상수(dielectric constant, ϵ) 측정 결과에서 나타나는 상전이 온도와 정확하게 일치하고 있으며, 특히 강유전 상수값이 인가 자기장의 변화에 따라 민감한 변화를 보이고 있음이 관측되었다. 이러한 현상은 자기장을 이용하여 강유전적 성질을 제어할 수 있다는 사실을 증명하고 있으며, spintronic 소자로서의 높은 적용 가능성을 직접적으로 보여주는 결과라고 할 수 있다. 온도 변화에 따른 자화 곡선은 Curie-Weiss 법칙을 따르고 있으며, Curie-Weiss 온도 및 상자성 유효자기모멘트 (effective paramagnetic moment)는 각각 $\theta_{cw} = -18$ K, $\mu_{eff} = 11.2 \mu_B$ 임을 알 수 있었다. 한편, magnetic frustration factor는 $|\theta_{cw}| / T_N = 0.25$ 로 계산되었다.

$\text{HoMn}_{1-x}^{57}\text{FeO}_3$ 에서 Fe 이온은 Mn의 팔면체 자리 한 site 만을 점유할 수 있으므로, Mössbauer 스펙트럼은 Lorentzian 6 line 함수를 이용하여 분석하였다. 모든 시료의 초미세 자기장은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 72 K 부근에서 전형적인 T_N 의 형태인 2 line의 스펙트럼이 관측되었다. Mössbauer 스펙트럼으로부터 주목할 만한 결과는, 1, 2번 공명흡수선 사이의 거리와 5, 6번 공명흡수선 사이의 거리가 서로 큰 차이를 보이고 있다는 점이다. 이는 전기사중극자 분열값이 일반적인 자성체에서 나타나는 0 mm/s 에서 크게 벗어나는 값으로, Fe 주변의 이온 분포가 결정학적으로 큰 비대칭 구조를 가짐을 의미하고 있다. 또한, 36.5 K 부근에서 열용량 및 강유전 상수 결과와 같이 전기사중극자 분열값의 특이성이 관측되고 있는데, 이는 Ho^{3+} 이온이 산소 음이온과 비대칭적으로 결합함에 기인하여, 전기적 자발 분극을 형성하고 있음으로 해석할 수 있다.

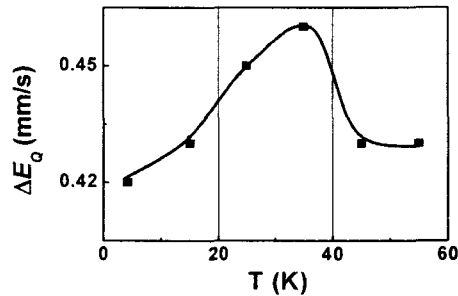


그림 2. $\text{HoMn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 온도변화에 따른 전기사중극자 변화

4. 참고문헌

- [1]. T. Kimura, *et al*, Phys. Rev. B, **68**, 060403 (2003).
- [2]. Nicola A. Hill, J. Phys. Chem. B, **104**, 6694 (2000).
- [3]. P. A. Shama, *et al*, Phys. Rev. Lett. **93**, 177202 (2004).