

# 뫼스바우어 분광법에 의한 $\text{FeV}_2\text{O}_4$ 의 초미세 자기 상호작용의 연구

김우철\*, 현성욱, 조현태, 김철성  
국민대학교 물리학과, 서울 136-702

## 1. 서론

국소전자들의 궤도자유도는 물질의 여러 가지 성질을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 하나의 전형적인 예가 거대 자기저항을 나타내는 페로브스카이트 망간계 물질에서 관찰되어 진다[1]. 최근에 바나데이트 산화 물질계의 궤도 자유도와 구조적 및 자기적 전이의 상관성에 대해 많은 연구가 이루어 지고 있다[2,3].  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  화합물 안에서  $\text{Fe}^{2+}$  이온은 스피넬 구조의 사면체(A) 자리를 점유하며  $d^6$  고스핀 전자 배열 안에서 2중 축퇴된  $e_g$  상태 안에 세개의 전자들을 가지며, 반면에  $d^2$  고스핀 전자배열 안에서  $\text{V}^{3+}$ 는 팔면체 자리(B)를 점유하며 3중 축퇴  $t_{2g}$  상태안에서 두 개의 전자를 가진다. 이 화합물은 계속적인 구조적 상전이 뿐만 아니라 저온에서 준강자성의 자기적 전이를 나타내는 것으로 알려져 있다. 뫼스바우어 분광 실험은  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 국소 자기적 행위에 중요한 정보를 제공한다. 우리는 A와 B 자리의  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{V}^{3+}$  이온에서의 궤도 자유도로 인한 Jahn-Teller 효과를 연구하고 구조적 및 자기적 상전이에 따른 초미세 자기 상호작용을 연구하였다.

## 2. 실험방법

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  시료는 고체상태 반응법에 의해 준비하였다. 순도 99.999%의  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 99.99%의  $\text{V}_2\text{O}_5$  분말을 적정 당량비로 섞고 마노에서 충분히 곱게 간후 pellet으로 만들어  $\text{Ar}+\text{H}_2$  (5%) 의 가스분위기 하에서,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 열처리 하여 순수한 단일상을 제조하였다. 시료의 결정구조를 위해  $\text{Cu K}\alpha$  X-선 ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )으로 조사하였고 Rietveld refinement법에 의해 분석하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였다. 선원은 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 50 mCi  $^{57}\text{Co}$  단일선을 사용하였다. 자기적 성질은 초전도 양자 간섭계(SQUID)에 의해 측정되었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

$\text{FeV}_2\text{O}_4$  시료의 x-회절결과 2차상이 존재하지 않는 순수한 spinel 구조를 확인할 수 있었다. 결정구조는 space group이  $\text{Fd}3m$  인 입방 구조로 분석되었고 격자상수는  $a_0 = 8.467 \text{ \AA}$  인값을 나타내었다. 시료의 미시적인 자기적 특성 연구를 위하여 뫼스바우어 분광실험을 4.2 K 부터 상온구간에 걸쳐 수행하였다. 그림 1은  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  물질에 대한 닐온도(TN) 이하에서의 뫼스바우어 스펙트럼이다. 4.2 K 온도에서 뫼스바우어 스펙트럼의 각 선의 세기와 위치가 매우 심한 변화를 보이고 있으며 8개의 공명흡수선이 임의의 위치에서 중첩된 모습을 보이고 있다. 뫼스바우어 분석결과, 4.2 K에서 뫼스바우어 분광 파라미터는  $H_{\text{hf}} = 81.9 \text{ kOe}$ ,  $\Delta E_Q = 3.05 \text{ mm/s}$ ,  $\delta = 0.94 \text{ mm/s}$ ,  $\theta = 7^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ ,  $\eta = 0.4$ 로 분석되었다.  $T_N$  온도 (109 K) 이상의 뫼스바우어 스펙트럼에서는 8-line 패턴이 아닌 비대칭적인 2개의 공명흡수선을 나타내었다. 150 K 이상에서는 2개의 공명흡수선이 단일 선으로 모아지며 상온에서의 이성질체 이동값은  $0.81 \text{ mm/s}$  인값을 나타내었다. 전 온도영역에서 금속 철에 대한 상대적인 이성질체 이동값으로 철의 이온상태가  $\text{Fe}^{2+}$  가임을 알 수 있었다. 초미세 자기장의 크기는 보통의 자성물질에서 흔히 볼수 있는 0 K 근방에서 최대치가 되고 온도증가와 더불어 계속 감소하여 큐리온도에서 0이 되는 의존성과는 전혀 다른 현상이 관측되었다(그림 2). 전기사중극자 분열치는 4.2 K에서  $3.05 \text{ mm/s}$ 로 온도가 증가함에 따라 매우 급격히 감소하는 모습을 보였다. 저온에서의 커다란 전기사중극자 분열치는  $\text{Fe}^{2+}$

이온의 기저상태  $5D$ 가 입방정 결정장에 의해  $5T$ 와  $5E$ 로 갈라지지만 아직도 축퇴되어 있기 때문에 이 축퇴를 없애기 위하여 Jahn-Teller 일그러짐이 일어나기 때문인 것으로 해석 되어진다.  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ 의 거시적 자화측정 결과 ZFC와 FC 곡선 사이에 큰 불가역 현상이 관찰되었고 시료는 강자성 특성을 보여주었다. 70 K 근처에서 ZFC와 FC 곡선의 기울기가 변하는 비정상적인 특성을 보였으며 온도가 증가함에 따라 orthorhombic 구조에서 tetragonal 구조로 변하는 온도와 일치하였다. 또한 109 K 근처에서 자화가 사라지는 것이 관찰되었고 이것은 온도가 증가함에 따라 tetragonal로부터 cubic 구조로 상전이를 하는 온도와 일치하며 이로부터 이물질의 구조적 전이와 자기적 특성 사이에 강한 상관성이 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

고체상태 반응법에 의해  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  시료를 제조하였다. X-회절결과 결정구조는 입방 스피넬 구조로 분석되었다. 피스바우어 분광실험 결과 저온에서 전기 사중극자 상호작용의 세기가 크게 작용하는 8개의 공명흡수 스펙트럼을 보여주었다. 초미세 자기장의 크기는 보통의 자성물질에서 흔히 볼수 있는 온도의존성과는 전혀 다른 현상이 관측되었고 전기사중극자 분열치는 온도가 감소함에 따라 Jahn-Teller 일그러짐 효과에 의해 크게 증가함을 보여주었다. SQUID 측정의 자화실험 결과 시료의 구조적 상전이와 일치하는 자기적 상전이를 보여주었으며 이로부터 자기적 특성과 구조적 전이 사이에 강한 상관성이 존재함을 알 수 있었다.

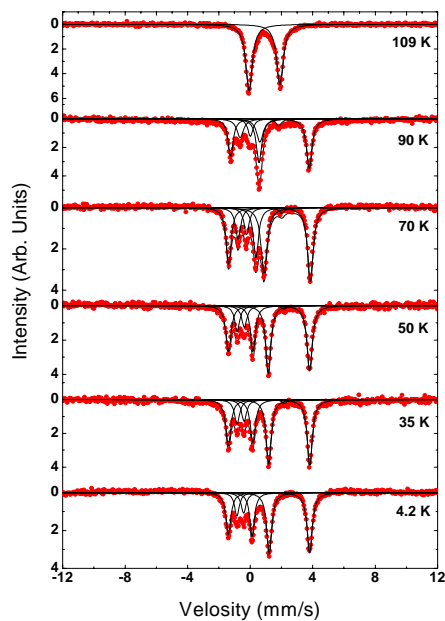


Fig. 1. The Mössbauer spectra of  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  at various temperatures below TN.

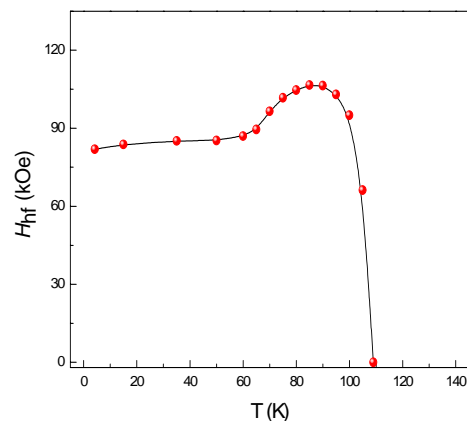


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field for  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ .

#### 5. 참고문헌

- [1] A. J. Millis, Nature 392 (1998) 147.
- [2] K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, and T. Katsufuji, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 197202.
- [3] T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takakei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, H. Sagayama, and T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 053708.