

산소결핍 페로스카이트 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 의 외부 자기장 하에서의 Mössbauer 분광학적 연구

윤성현* · 정종용

군산대학교 물리학과, 군산시 미룡동 산68, 573-701

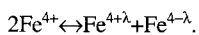
(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 4일 최종수정본 받음)

다결정성 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 에서의 전하불균형(charge disproportionation, CD) 전이의 근원에 대해 x선 회절법과 외부장 Mössbauer 분광법을 이용하여 알아보았다. 전이온도 이상에서 외부 자기장에 의한 효과를 알아보기 위해 시료의 온도를 225 K로 유지한 상태에서 6 T 이하의 외부 자기장을 감마선의 진행방향에 대해 각각 수직과 수평으로 걸어주었다. 외부장이 없을 경우 평균원자가 $\text{Fe}^{3.6+}$ 에 기인하는 상자성 단일 흡수선이 나타났다. 자기장이 감마선의 방향과 평행할 경우, 면적비가 3:0:1:1:0:3인 자기적 Zeeman 스펙트럼이 중앙의 단일선(singlet)에 중첩되어 나타났다. 하지만 자기장이 감마선의 방향에 수직일 경우엔 중앙의 단일선은 사라지고 면적비 3:4:1:1:4:3인 6-선 스펙트럼만 나타나서 큰 이방성을 보였다. 외부장 하에서 단일 흡수선의 존재는 Fe 이온간의 전자의 제빠른 도약 현상으로 설명하였다. 외부장 하에서도 단일흡수선이 존재해, 자기장이 전자의 도약에 의한 전도메커니즘에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다.

주제어 : external field Mössbauer spectroscopy, charge disproportionation, perovskite

I. 서 론

잘 알려진 망간산화물의 경우와 달리 정공이 첨가된 철 산화물 페로스카이트 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 의 경우, 그 금속이온이 $\text{Fe}^{4+}(d^4)$ 임에도 불구하고 Jahn-Teller distortion과 같은 구조적 불안정성을 보이지 않는다. 이는 전하불균형(charge-disproportionation, CD) 전이현상의 존재에 기인하는 것이라 믿어지고 있다. $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 에서의 전하불균형 현상은 Takano 등이 Mössbauer 분광법을 이용하여 최초로 관측하였다[1]. 그는 Fe 이온이 조성비에 따라 +3가 와 +5가 사이의 정수가 아닌 전하상태를 가질 수 있음을 발견하고 다음과 같은 수식에 따른 전하불균형 전이의 존재를 제안하였다.



이 CD 전이는 급격하게 발생하며 금속-부도체 전이와 반강자성 전이를 동시에 수반하는 것으로 알려졌다. Battle 등은 비화학양론적 시료 $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ 에서의 CD 전이의 양상을 Mössbauer 분광법을 이용하여 자세히 연구하였으며 고온의 상자성 평균전하상태로부터 저온의 반강자성 혼합원자가 상태로의 1차 상전이 현상을 관측하였다[2]. 연이어 그는 중성자 회절 실험을 통하여 200 K 이하의 CD 상태에서 Fe^{3+} 과 Fe^{5+} 철이온의 비율이 2:1이며 페로스카이트 입방형 단위세포의 대각선 [111] 방향을 따라 $\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{5+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{5+}(\uparrow)$

등의 순서로 정렬함을 알아냈다[3]. 이런 CD 상태는 투과 전자현미경으로도 관측되었다 [4]. Park 등은 페로스카이트에서 FeO_6 팔면체의 뒤틀림이 증가할수록 $p-d$ 혼성화 상호작용(hybridization interaction)의 강도가 줄어들어 결국엔 CD 전이가 불명확해진다고 주장하였다[5]. 최근 화학양론적 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 에 대해 4.5 K에서 7 T의 자기장을 걸어주고 측정한 Mössbauer 스펙트럼이 소개되었다[6]. 이 스펙트럼에서는 두 번째와 다섯번째 공명흡수선의 세기가 증가해 나타났으며, 이는 이 시료가 collinear한 스핀구조를 갖는 반강자성 체임을 의미하는 것으로 해석되었다.

일찍이 Battle 등은 290 K에서의 상자성 Mössbauer 스펙트럼이 비대칭적 선형의 단일흡수선임을 언급한 바 있으며 이는 얻어진 스펙트럼이 여러 개의 성분으로 구성되어 있음을 암시하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 시료에 대해 X선 회절법과 외부장 Mössbauer 분광법을 이용하여 외부자기장이 CD 전이온도 이상의 스펙트럼에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 한다. 특히 CD 전이온도 이상에서 외부자기장을 걸어 Mössbauer 스펙트럼의 분리를 시도해 보고자 한다.

II. 실 험

본 연구에 사용한 다결정성 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 시료는 La_2O_3 , Fe_2O_3 , 그리고 SrO 분말을 시작물질로 한 통상적인 고상소결(solid state sintering)법으로 합성하였다. 일반적으로 탄산염은

*Tel: (063) 469-4562, E-mail: shyoon@kunsan.ac.kr

수분이나 기타 불순물을 흡착하고 있으므로 여기서 기인하는 조성상의 부정확성을 배제하기 위하여 고순도의 SrO 산화물 분말을 질소기체가 차있는 글로브 박스 속에서 평량하여 사용하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위하여 CuK α 선을 이용한 X 선 회절분석(XRD)을 실시하였다. 분석의 분해능을 향상시키기 위하여 분당 0.5° 정도의 slow scanning 을 실행하였다. 합성된 시료의 Fe⁴⁺ 함량과 산소 결함도, y 를 결정하기 위하여 화학분석을 실시하였다. 분석은 시료를 과량의 Mohr염 표준용액에 침전 시킨 후, K₂Cr₂O₇과 적당한 지시약을 사용하여 역 적정하는 방법을 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 통상적인 투과방식의 전기역학적 등가속도형 분광기를 사용하여 취했다. 이때 초전도 자석을 이용하여 감마선의 방향과 수직하거나 평행한 외부 자기장을 각각 시료에 걸어주었다. 감마선원으로는 Rh 금속에 확산시킨 ⁵⁷Co 단일선원을 실온에서 사용하였다.

III. 결과 및 토의

화학분석 결과, 합성된 시료의 산소 결함도, y 는 0.04인 것으로 나타났으며 이로부터 산출된 CD 전이온도 이상에서의 시료의 조성식은 La_{1/3}Sr_{2/3}Fe⁴⁺_{0.6}Fe³⁺_{0.4}O_{2.96}이다. XRD profile 을 분석하기 위하여 GSAS 분석 패키지[7] 를 이용하여 공간군 R/3c에 대해 refinement를 행하였다. Refine 하는 과정에서 La/Sr 양이온 자리나 산소 빈자리의 분포에는 어떠한 종류의 질서도 존재하지 않는 것으로 가정하였다. 또한 산소 결함도는 0.04로 고정하였으며 profile 함수로는 pseudo-Voigt 선형의 convolution 함수(패키지에서 제공되는 CW 선형 2번)를 이용하였다. 최종적으로 얻어진 실험 값과 계산된 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타냈으며 그 결과를 Table I에 정리했다. Rhombohedral 격자상수 a_R 과 모서리 각도 α_R 은 각각

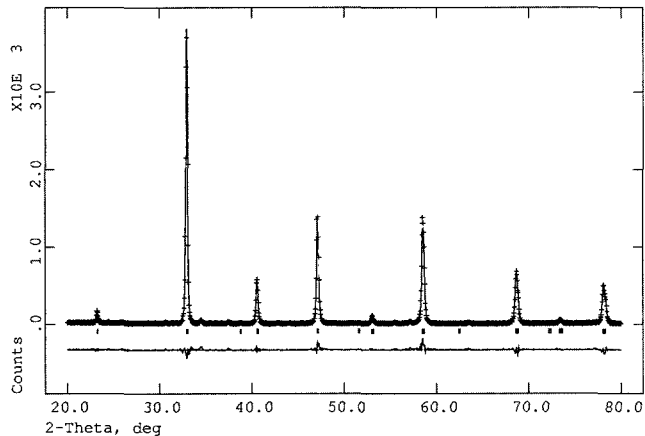


Fig. 1. The observed (···), calculated (-), and difference curves in the XRD profile for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96}.

Table I. Structural parameters, bonding lengths, and bonding angles for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96} at room temperature (SG: R/3c, Hexagonal setting, x(O4): x position of oxygen atom).

FE3-O4	1.9439 Å×6	∠ FE3-O4-Fe3	173.8°
LA1/SR2-O4	2.7457 Å×6	∠ O4-Fe3-O4	180.0°
	2.8511 Å×3		90.14°
	2.6782 Å×3		89.86°
$a_H=5.4927 \text{ \AA}$		$c=13.4349 \text{ \AA}$	
$x(O4)=0.519$			

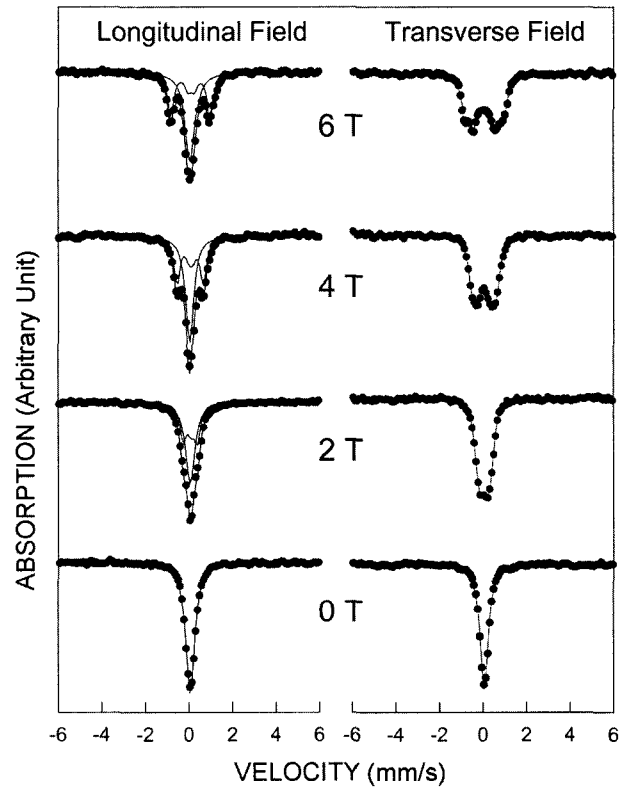


Fig. 2. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96} under various field strengths at 225 K. Note that the the graphs are not in scale.

5.4874 Å와 60.07°이다. Table I의 결합거리로부터 계산된 tolerance factor 는 0.999로서 이는 1과 매우 가깝다.

Fig. 2는 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96}에 대해 225 K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼을 가해진 자기장의 함수로 나타낸 것이다. 225 K는 CD 전이온도 이상이므로, 자기장이 걸리지 않을 경우(맨 아래 스펙트럼) 평균 원자가 상태에서 기인하는 상자성 단일 흡수선만이 관측된다. 이 단일선의 이성질체 이동치는 0.06 mm/s로서 그 근원은 평균원자가 상태 Fe^{3.6+}의 철 이온이다 [8]. 앞서 화학분석에서 Fe⁴⁺의 함량이 분명히 결정되었지만, 스펙트럼 상에서 Fe⁴⁺에 의한 흡수선을 따로 분리해 낼 수는 없었다. 이는 high-spin Fe⁴⁺($t_{2g}^3 e_g^1$)의 e_g electron으로부터 유도된 σ^* band가 떠돌아다니는(itinerant) 성질을 갖기 때문

이다. 전자가 하나의 철 이온에서 또 다른 철 이온으로 빠르게 도약(hopping)하면서 평균적인 원자가 상태와 금속성 전기전도도를 동시에 야기시키는 것이다. 이렇게 CD 전이온도 부근에서 열적으로 발생한 전자의 도약이 시료의 전기전도도를 갑자기 변화시키고, 이런 변화는 이미 실험적으로 관측된 바 있다[5]. 만약 Fe^{4+} 이온이 high-spin 상태에 있으면서 동시에 3d 전자들이 국재화(localized)되어 있다면 Jahn-Teller distortion이 일어나야 한다. 하지만 이 물질은 그런 빠른 도약현상에 의해 왜곡현상을 피하고 결국 전기4중극자분열 값도 영이 되는 것이다.

자기장과 감마선의 방향이 같을 경우, 걸어준 자기장의 세기가 점차 강해지면 상당한 크기의 분열(splitting)값을 갖는 이중선이 중앙의 단일선 위에 겹쳐져 나타난다. 이 이중선의 근원으로 두 가지를 들 수 있다. 첫째는 Jahn-Teller 원자인 Fe^{4+} 에 의해 전기4중극자 상호작용으로부터 발생한 이중선일 가능성이 있다. 또 다른 가능성은 외부 자기장에 의해 자기적 Zeeman 상호작용으로부터 발생한 흡수선일 가능성이 있다. 하지만 Fig. 3에 나타난 것처럼 분열 값은 걸어준 자기장의 세기에 정비례한다. 더구나 외곽의 두 흡수선 사이의 분열 값을 환산해 보면 정확히 걸어준 자기장 값과 일치한다. 따라서 첫째 가능성은 배제되고 관측된 이중선은 자기적 초미세 상호작용에 의한 스펙트럼의 일부로 보아야 한다. 외부 자기장의 방향이 감마선의 진행방향과 평행하므로, 두 번째와 다섯째 흡수선은 사라지고 흡수단면적의 비율은 3:0:1:1:0:3이 되는 것이다(이때 세째와 넷째 흡수선은 중앙의 단일선에 묻혀 버린다).

하지만, 이것이 사실이라면 외부자기장 하에서도 그 자기장을 느끼지 못하는 철 이온이 상당량 존재한다는 사실은 주목할 만하다. 이는 철 원자간의 빠른 전자교환의 명확한 증거로 볼 수 있다. 전자들의 빠른 도약 현상이 존재할 경우, ^{57}Fe 핵의 초미세매개변수 값이 요동을 칠 것이며 이는 완화(relaxation)효과를 통해 관측된 바와 같은 단일 흡수선을 만들어 낼 것이다. 이성질체이동 값은 걸어준 자기장의 세기와는 무관했다. 더욱이 자기장에 의한 Zeeman 스펙트럼과 중앙의 단일선은 동일한 이성질체이동 값을 가지며 이는 완화효과가 스펙트럼의 중심을 이동시키지 않는다는 사실과 일맥상통한다[9].

산소결핍이 증가함에 따라 중앙의 단일선의 비대칭성이 커졌다는 Battle 등의 연구 결과[3]로 볼 때, 비대칭성을 만들어 낸 성분이 바로 자기장에 의한 분리된 Zeeman 스펙트럼의 근원으로 볼 수 있다. 이럴 경우, 자기적 Zeeman 스펙트럼은 산소결핍이나 domain wall 같은 격자결함 주변의 철 이온에 의해 발생하는 것이다. 이러한 철 이온은 원활한 전자도약 과정에 참여할 수 없기 때문이다. 나머지 단일선을 만들어내는

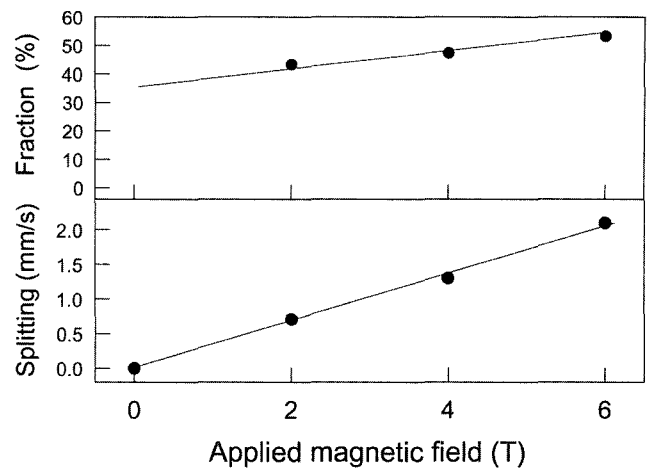


Fig. 3. Variations of splitting of outermost lines (bottom) and fraction of magnetic component (top) for $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ at 225 K as a function of applied magnetic field.

철 이온에 있어서는 전자의 재빠른 도약현상이 ^{57}Fe 핵에서 느끼는 초미세자기장 값을 평균적으로 영으로 만들어 버린다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 자기적 Zeeman 스펙트럼의 면적은 걸어준 자기장의 세기가 증가함에 따라 다소 증가한다. 6 T에서 Zeeman 6선과 단일선의 흡수면적 비율은 53:47이다. Zeeman 6선의 면적을 자기장인 0 T인 경우로 외삽하면 전체 흡수단면적의 약 32%가 된다.

반면에 자기장과 감마선의 방향이 수직일 경우, 단일 흡수선이 3:4:1:1:4:3의 면적비를 갖는 6선 스펙트럼으로 분열된다. 이는 모든 자기모멘트가 감마선 방향에 수직으로 정렬했음을 의미한다. 이 경우엔 중앙에 겹쳐져 나타나던 단일선은 관측되지 않는다.

Mössbauer 스펙트럼 상의 중앙 단일선은 전자들의 재빠른 도약현상에 기인하므로 이는 이 물질의 금속성 전기전도도와 깊은 관련이 있다. 따라서 외부 자기장 하에서도 Mössbauer 스펙트럼상의 단일선이 유지된다는 사실로부터, 걸어준 자기장이 시료의 전기전도 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 예상할 수 있다. 자기장이 감마선의 방향과 수직인 경우 중앙의 단일 흡수선이 사라지는 이유는 지금까지선 명확하지 않다. 단지 외부장 하에서의 감마선 방출 분포의 방향 의존성에 기인하는 것으로 예측하고 있다.

IV. 결 론

CD 전이온도 이상인 225 K에서 외부 자기장이 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 에 미치는 효과를 외부장 Mössbauer 분광법을 이용하여 연구하였다. 자기장의 방향이 감마선의 진행방향에 평행할 경우와 수직일 경우, Mössbauer 스펙트럼은 큰 이방성을 보였다.

중앙 단일선의 존재는 외부장 하에서도 자기장을 느끼지 못하는 Fe 이온이 상당량 존재함을 의미하며 이를 전자의 빠른 도약 현상으로 설명할 수 있었다. 또한 함께 관측된 자기적 Zeeman 스펙트럼은 산소빈자리나 격자의 결함주변에 있는 Fe 원자로부터 기인하는 것임을 알 수 있었다. 또한 자기장 하에서도 상당한 면적의 단일 흡수선이 존재했으므로 이로부터 열적으로 비국재화(delocalized)된 전하에 의한 금속성 전기전도도는 자기장에 의해 큰 영향을 받지 않을 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 과제(No. R05-2001-000-00128-0) 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

[1] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Takeda, J. Solid

State Chem., **39**, 75(1981).
 [2] P. D. Battle, T. C. Gibb, and S. Nixon, J. Solid State Chem., **77**, 124(1988).
 [3] P. D. Battle, T. C. Gibb, and P. Lightfoot, J. Solid State Chem., **84**, 271(1990).
 [4] J. Q. Li, Y. Matsui, S. K. Park, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **79**, 297(1997).
 [5] S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li, and Y. Matsui, Phys. Rev., **B60**, 10788(1999).
 [6] K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu, S. Kawasaki, and M. Takano, Solid State Commun., **123**, 107(2002).
 [7] A. C. Larson, and R. B. von Dreele, General Structure Analysis System, Report No. LAUR-86-748, (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1990).
 [8] S. H. Yoon, and C. S. Kim, J. Korean Phys. Soc., **44**, 369(2004).
 [9] M. Blume, and J. A. Tjon, Phys. Rev., **165**, 446(1968).

Mössbauer Spectroscopic Study of $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ under the External Magnetic Field

Sunghyun Yoon* and Jong Yong Jung

Department of Physics, Gunsan National University, Gunsan 573-701, Korea

(Received 22 February 2005, in final form 4 March 2005)

The origin for the charge disproportionation (CD) transition in polycrystalline $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ was examined using X-ray diffraction and the external field Mössbauer spectroscopy. In order to see how the external magnetic field affects the CD state above its transition temperature, an external magnetic field of up to 6 T was applied either parallel or perpendicular to the γ -ray direction with the sample temperature fixed at 225 K, which was above the CD transition temperature. Without an external magnetic field, a completely paramagnetic singlet was obtained in the temperature range of the averaged valence state above the transition temperature, which was interpreted as coming from the average valence $\text{Fe}^{3.6+}$. In the longitudinal geometry, a magnetic Zeeman with its intensity ratio 3:0:1:1:0:3 is superimposed to the central singlet. In the transverse geometry, however, the central singlet disappears and only a magnetic component with its intensity ratio 3:4:1:1:4:3 emerges. The existence of a singlet is understood as an evidence of the fast electron-transfer among Fe ions. Since the singlet still exists under the magnetic field, the application of an external field has little effect on the conduction mechanism of hopping electrons.

Key words : external field Mössbauer spectroscopy, charge disproportionation, perovskite