

단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 자기 감수율

이준영 · 남균*

연세대학교 물리학과 강원도 원주시 흥업면 매지리 234, 220-710

김철구

연세대학교 물리 및 응용물리 사업단, 서울 서대문구 신촌동 134, 120-749

(2006년 10월 12일 받음, 2006년 2006년 10월 19일 최종수정본 받음)

Rutile 구조를 가진 반강자성체 MnF_2 내에서 Eu의 자기적 성질을 알아내기 위해 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 자기 감수율을 4~300 K 사이의 온도 구간에서 측정했다. 측정된 자기 감수율의 분석을 통해서 EuF_3 의 첨가로 추가되는 자기 감수율 역시 MnF_2 와 마찬가지로 상자성 큐리 온도가 -값을 가지는 반강자성 Curie-Weiss 법칙을 만족하는 것을 확인했다. 또한 Eu의 경우 +3가를 띄고 있는 것을 확인하여 기존의 일치되지 않는 연구들의 문제점을 해결했다.

주제어 : 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$, 자기 감수율, Curie-Weiss 법칙, 유효 자기모멘트, 상자성 큐리 온도

Rutile(TiO_2) 구조의 화합물들은 대부분 전이금속과 dioxide 또는 difluoride로 이루어져 있다. 이들은 전기적으로 부도체에서 금속성까지, 자기적으로는 반자성에서 강한 강자성 또는 반강자성 등 매우 다양한 성질을 나타낸다[1]. 그러므로 이들 화합물들의 폭 넓은 전기적, 자기적, 광학적 성질 때문에 이들은 매우 넓은 응용성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그중에서도 TiO_2 는 친환경 광촉매(photocatalyst)로 가시광 및 자외선 영역의 빛을 이용하여 유기물 및 공해물질을 분해하는데 사용되는 특이한 물질이다. 특히 MnF_2 의 경우 EuF_3 를 소량 첨가하면 Eu의 f-d 전이에 의한 luminescence peak이 1365 cm^{-1} 에서 관측되어 발광소자로 응용될 수 있음이 보고 되어 이들 rutile 구조 화합물에 대한 연구가 더욱 각광을 받고 있다[2].

본 연구에서는 이와 같은 응용 가능성을 확인하고 새로운 응용성을 모색하기 위해 tetragonal rutile 구조를 가진 순수한 MnF_2 에 1.5%의 EuF_3 를 첨가한 단결정을 만들었다. 시료 제조시 EuF_3 가 phase segregation 되는 것을 방지하기 위해 다음과 같은 방법을 사용했다. 처음 막자사발에 원하는 mole 비의 MnF_2 와 EuF_3 를 넣어 세 시간 동안 잘 같은 후 압력을 가하여 알약 형태로 만들었다. 이 후 일주일간 600°C 의 진공상태에서 열처리를 한 후 단결정 성장은 Bridgeman-Stockbarger 방법을 사용했다[3]. 단결정 시료는 투명하였으며 티 한 점 없이 깨끗한 상태이므로 다른 상(phase)의 존재는 없는 것으로 보였다. MnF_2 에 EuF_3 가 첨가된 시료에 대한 광학적인 분석은 Alexander 등에 의해 이루어졌다[4]. 이들은

MnF_2 에 EuF_3 를 첨가하면 Eu이 Mn 자리에 치환되며, 이 때 Eu이 +2가를 띄고 있는 것으로 보고 했다. 또 다른 실험 결과에 의하면 MnF_2 에서 Mn은 +2가를 띄고 있으며, 특히 Eu이 +2가가 아닌 +3가를 띄고 있음을 밝혔다[2].

따라서 이러한 상반되는 연구 결과를 해결하기 위해 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 온도에 따른 자기 감수율을 온도 4~300 K 영역에서 측정했다. 또한 MnF_2 에 1.5%의 EuF_3 이 첨가됨으로 야기되는 자기 감수율의 변화를 확인하기 위해 순수한 MnF_2 의 자기 감수율도 역시 같은 온도 영역에서 측정했다.

Fig. 1은 두 시료의 온도에 따른 역 자기 감수율이다. Fig. 1은 상자성에서 반강자성으로 변환이 일어나는 온도에서 자

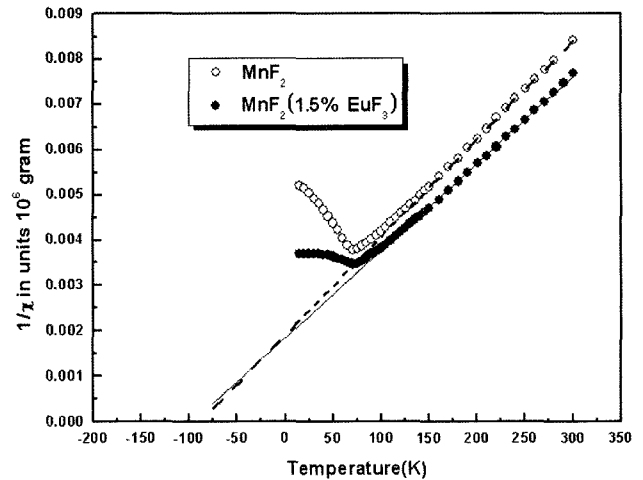


Fig. 1. Temperature dependent inverse magnetic susceptibilities of the pure MnF_2 and the single crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$.

*Tel: (033) 760-2299, E-mail: kyunnahm@yonsei.ac.kr

기 감수율 값이 최대가 되는(역 자기 감수율은 최소가 되는) 전형적인 반강자성체의 자기 감수율 형태를 보여주고 있다. 물론 Néel 온도 이상에서는 Curie-Weiss 법칙을 따르며, 일반적인 반강자성체에서와 같이 상자성 큐리 온도 θ_p 가 -값임을 알 수 있다.

순수 MnF_2 에 대한 연구 보고에 의하면 MnF_2 는 Néel 온도가 67.4 K인 반강자성체이며, 이 온도 이하 영역에서는 단순한 두 보조 격자 구조(sublattice configuration)에서 반강자성적으로 정렬되는 것이 밝혀졌다[5-7]. 본 연구에서 측정된 순수 MnF_2 의 Néel 온도 역시 Fig. 1에서 볼 수 있는 것과 같이 67.4 K임을 확인할 수 있다. 마찬가지로 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 도 비록 MnF_2 에 불순물 EuF_3 를 첨가하여도 Néel 온도는 변하지 않았음을 알 수 있다.

두 시료 모두 Néel 온도 이상에서의 온도에 따른 역 자기 감수율이 Curie-Weiss 법칙을 잘 만족하는 사실로부터 자성 이온의 자기 모멘트는 자기 감수율에 대한 다음의 식으로부터 쉽게 계산할 수 있다[8].

$$\chi = \chi_{CW} + \chi^p(0) + \chi_{core} \quad (1)$$

식 (1)에서의 $\chi_{CW} = C/(T + \theta_p)$ 는 Curie-Weiss 항이다. C 는 큐리 상수로 자성 이온의 유효자기모멘트와 관련이 있으며, θ_p 는 상자성 큐리 온도이다. $\chi^p(0)$ 는 Pauli 상자성 항이며, 마지막 항은 core가 갖는 반자성 항이다. 순수 MnF_2 와 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 는 부도체이므로 Pauli 상자성 항은 무시할 수 있다. 또한 반자성 항은 Curie-Weiss 항에 비해 작으므로 역시 무시할 수 있다[9]. 그러므로 식 (1)에 남아 있는 유일한 항인 Curie-Weiss 항과 실험결과를 비교하여 계산하면 큐리 상수로부터 Mn의 유효자기모멘트와 상자성 큐리 온도를 구할 수 있다. 그 결과는 Table I에 나와 있다.

MnF_2 내에서 계산된 자성 이온 Mn의 유효자기모멘트 값 $5.99 \mu_B$ 는 Mn^{2+} 자유 이온이 가지고 있는 유효자기모멘트가 값 $5.9 \mu_B$ 와 비슷하다. 이는 MnF_2 내에서 Mn의 이온가는 +2가임을 알 수 있다[6]. 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 에서의 Mn의 유효자기모멘트 값은 순수 MnF_2 보다 약간 작은 $5.90 \mu_B$ 이다. 이 역시 Mn 이온이 +2가로 결정체내에서 행동하고 있음을 의미한다. 그러나 Fig. 1에 의하면 EuF_3 이 첨가된 단결정 MnF_2 의 자기 감수율이 순수한 MnF_2 의 자기 감수

Table I. The calculated values of the θ_p and μ_{eff} from the magnetic susceptibility measurements of the pure MnF_2 and the single crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$.

시 료	유효자기모멘트 $\mu_{eff}(\mu_B)$	상자성 큐리 온도 $\theta_p(K)$
MnF_2	5.99 ± 0.01	-88.3 ± 0.5
단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$	5.90 ± 0.01	-96.1 ± 0.6

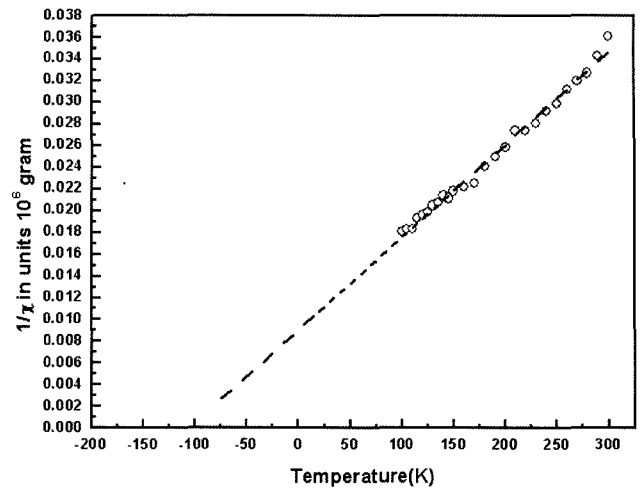


Fig. 2. Additional inverse magnetic susceptibility of the single crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ due to 1.5% EuF_3 as a function of temperature.

율에 비해 약간 증가되었음을 알 수 있다. 따라서 1.5%의 EuF_3 이 MnF_2 에 첨가되어 추가되는 자기 감수율은 다음과 같은 과정을 통해 계산이 가능하다.

$$\chi_{MnF_2(1.5\% EuF_3)} = \left(\frac{98.5}{100}\right)\chi_{MnF_2} + \chi_{EuF_3} \quad (2)$$

이 식에서 $\chi_{MnF_2(1.5\% EuF_3)}$ 는 측정된 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 자기 감수율이며, χ_{MnF_2} 는 측정된 순수한 MnF_2 의 자기 감수율이다. 그리고 마지막 항은 1.5%의 EuF_3 이 MnF_2 에 첨가되어 시료에 추가되어지는 자기 감수율이다. 그러므로 EuF_3 이 첨가됨으로 추가되는 자기 감수율은 $\Delta\chi = \chi_{MnF_2(1.5\% EuF_3)} - (98.5/100)\chi_{MnF_2}$ 이 된다.

$\Delta\chi$ 값이 온도와 무관한지 또는 MnF_2 와 마찬가지로 온도의 함수로 Curie-Weiss 법칙을 따르는 지를 확인하기 위해 Fig. 2에 온도에 따른 역 자기 감수율을 그렸다. 그림에서 70 K 이상만 표시한 것은 순수 MnF_2 와 달리 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 경우 Néel 온도 이하에서는 방향에 따라 자기 감수율이 달라지기 때문이다[10].

온도에 따른 역 자기 감수율의 결과는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 온도에 따라 일차원적으로 변한다. 이것은 EuF_3 이 첨가됨으로 추가되는 자기 감수율 역시 Curie-Weiss 법칙을 만족한다는 사실을 뜻한다. 또한 Fig. 2로부터 상자성 큐리 온도가 -값이라는 사실에서 EuF_3 이 첨가됨으로 추가되는 자기 감수율 역시 전형적인 반강자성체의 온도에 따른 자기 감수율 형태임을 알 수 있다. Oliver 등의 연구 보고에 의하면 순수 EuF_3 는 50 K 이상에서 orthorhombic 구조로 상자성의 성질을 보이지만 50 K에서 강자성체로의 자기적 전이가 일어난다[11]. 그러나 MnF_2 에 EuF_3 이 첨가됨으로 추가되는 자기 감수율은 자성 이온들이 반강자성적 상호작용을 하고 있음을 나타낸다.

Fig. 2가 Curie-Weiss 법칙을 만족한다는 사실과 $\Delta\chi$ 가 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 내에 EuF_3 의 첨가로 추가되는 자기 감수율이라고 가정했으므로, 실험 결과로부터 추가적인 자기 감수율을 일으키는 자성 이온의 유효자기모멘트 값을 계산할 수 있다. Fig. 2의 100 K에서 300 K 사이의 Curie-Weiss 법칙을 만족하는 온도에 따른 역자기감수율로부터 계산된 유효 자기모멘트 값은 $4.4 \mu_B$ 이다. 이 값은 Mn^{3+} 자유 이온의 유효 자기 모멘트 $4.9 \mu_B$ 와 비슷한 값이다. 만약 Mn이 +2가로 존재한다면 Mn^{2+} 자유 이온의 유효 자기 모멘트 $5.9 \mu_B$ 에 가까운 값이 실험 결과로부터 계산되어야 한다. 따라서 MnF_2 에 EuF_3 을 첨가 시 일부 Mn 이온이 $3+$ 이온이 된 것 같은 역할을 하는 것으로 보인다. 이는 EuF_3 에서 Eu이 +3가로 존재하는 것과 같은 이유로 Eu이 Mn 자리에 들어가면 Mn 역시 전자 한 개를 bonding을 위해 한 개 더 내주어 +2가에서 +3가로 되기 때문인 것으로 풀이할 수 있다. 만약 Eu이 +2가로 존재한다면 MnF_2 내의 Mn의 이온가가 +2가로 계속 존재하기 때문에 MnF_2 에 소량인 1.5%의 EuF_3 를 첨가하여도 시료의 자기모멘트 값은 거의 변하지 않을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 실험 결과에서와 같이 Mn +3가 이온의 자기모멘트와 비슷한 값은 관측되지 않을 것 이므로 Eu이 +2가 보다는 +3가로 존재한다고 생각할 수 있다.

결론적으로 우리는 단결정 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 의 온도에 따른 자기 감수율 측정으로부터 MnF_2 에 EuF_3 을 첨가함으로 추가되는 자기 감수율은 자기적으로는 서로 반강자성적으로 상호 작용하는 것을 확인했다 또한 EuF_3 이 첨가됨으로 야기되는 자기 감수율은 자성 이온 Mn이 Mn^{3+} 이온처럼 행동 하는 것을 확인했다. 이는 $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ 내에서 Eu이 +3

가로 존재하기 때문인 것으로 유추할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 한-러 협력연구(2006-8-1005)의 일환으로 수행되었음을 밝힌다. 본 연구를 위해 자기 감수율 측정을 해주신 부산대학교 유전체 연구소에 감사를 드린다.

참고문헌

- [1] Ibérico de P. R. Moreira, R. Dovesi, C. Roetti, Victor R. Saunders, and R. Orlando, Phys. Rev. B, **62**, 7816 (2000).
- [2] B. A. Wilson and W. M. Yen, Phys. Rev. B, **19**, 4238 (1979).
- [3] J.-S. Kang, K. Nahm, C. K. Kim, C. G. Olson, J. Pelzl, J. H. Shim, and B. I. Min, Phys. Rev. B, **66**, 075108 (2002).
- [4] R. W. Alexander, Jr. A. E. Hughes, and A. J. Sievers, Phys. Rev. B, **1**, 1563 (1970).
- [5] R. L. Melcher, Phys. Rev B, **2**, 733 (1970).
- [6] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics p. 467 Seventh Edition, Wiley (1996).
- [7] P. Dufek, K. Schwarz, and P. Blaha, Phys. Rev B, **48**, 12672 (1993).
- [8] K. Nahm, J. S. Kim, K. B. Lee, B. Y. Cha, and C. K. Kim, J. of Materials Science Letters, **8**, 1003 (1989).
- [9] R. Job, M. Rosenberg, K. Nahm, and C. K. Kim, Supercond. Sci. Technol., **4**, 77(1991).
- [10] 김철구, 남균, 자성의 이론과 응용, 청문각 page 67 (2004).
- [11] F. W. Oliver, D. Seifu, E. Hoffman, C. Williams, and E. Kanan, 43rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials in Miami, Florida. November 9-12 (1998).

Magnetic Susceptibility of the Single Crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$

Jun Young Lee and Kyun Nahm*

Department of Physics, College of Liberal Arts and Sciences, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

Chul Koo Kim

Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 12 October 2006, in final form 19 October 2006)

In order to investigate the magnetic properties of Eu ions in the single crystal MnF_2 , the temperature dependent magnetic susceptibilities of the antiferromagnetic MnF_2 and the single crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$ with the rutile structures were measured in the temperature range from 4 K to 300 K. The detailed analysis of the measured susceptibilities showed that the magnetic susceptibility by the doping of the small amount EuF_3 in the antiferromagnetic single crystal MnF_2 follows the antiferromagnetic Curie-Weiss law with the negative paramagnetic Curie temperature similarly as in MnF_2 . It was also found that Eu ion has +3 valence. This solves the long standing discrepancy on this problem.

Key words : single crystal $MnF_2(1.5\% EuF_3)$, magnetic susceptibility, Curie-Weiss law, effective magnetic moment, paramagnetic Curie temperature