

Ba₂FeMoO₆의 결정학적 성질 및 이방성 초미세 자기장 진동 연구

국민대학교 김성백*, 이희민, 류홍주, 윤성로, 박기택, 김철성,
한국의국어대학교 이보화,

Crystallization and anisotropic hyperfine field fluctuation in Ba₂FeMoO₆

Kookmin Univ. Sung Baek Kim*, Hi Min Lee, Hong Joo Ryu,
Hankuk Foreign Studies Sung Ro Yoon, Key Taeck Park, Chul Sung Kim,
Bo Wha Lee,

1. 서 론

최근 학계를 중심으로 페롭스카이트 구조의 전이금속 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 물질들은 강유전체, 고온 초전도체, 초거대 자기저항체 등의 특성들을 나타냄으로써 여러 분야에서 첨단 신소재로의 응용 가능성을 제시하고 있다. 이 중 망간 산화물은 초거대 자기저항 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 한 종류의 전이금속 산화물은 실제적으로 자기저항 효과를 이용하는데 강한 외부 자기장을 요구하고 있어 그 응용에 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 한 종류의 전이금속을 넘어 두 가지 이상의 전이금속 산화물을 층상 또는 여러 구조의 복합 산화물로 제조하여 이러한 문제점을 극복하려는 연구가 이루어지고 있다. 위와 같은 복합적인 신소재는 물리적 또는 화학적 반응을 통하여 인위적인 초격자로 제조되는데, 이러한 인공 격자 중 자성 특성을 가지고 있는 두 전이금속의 초격자는 새로운 자기저항 성질 등을 보여 줄 것으로 예측되고 있다. 이미 1950년대부터 두 자성 물질 간의 산소 원자를 통한 기초 자기 특성은 연구되어 왔으나, 위와 같은 신물질의 자성 및 전기 전도 특성 및 전자 구조 등의 연구는 새로운 초기 단계로 아직까지 실험적으로나 이론적으로 잘 규명되고 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 이미 수 차례 국내외 학회를 통하여 그 자기적 성질이 발표되었던 Sr₂FeMoO₆ 시료 대신, Sr 원자 보다 원자의 이온 반경이 큰 Ba 원자가 A-site에 위치한 Ba₂FeMoO₆ 시료를 제조하여 결정 격자의 변화가 자기적 성질에 미치는 영향을 연구하였다. 특히 원자의 입장에서 Fe 원자의 γ -선 공명 흡수를 이용한 불확정성 원리를 만족하는 Mössbauer 분광 실험은 Fe 원자의 거동으로부터 Ba₂FeMoO₆ 시료의 초미세 자기적 성질을 측정할 수 있는 매우 흥미있는 연구이다.

2. 실험방법

고순도(99.998 % 이상)의 BrCO₃, Fe₂O₃, MoO₆ powder를 출발 물질로 사용하여 전통적인 solid-state reaction 방법으로 Ba₂FeMoO₆ 시료를 제조하였다. MoO₆의 Mo⁶⁺ 이온을 Mo⁵⁺-O²⁻-Fe³⁺ bond 구조로 합성하기 위해 H₂(1 %) 가스와 Ar(Bal.) 가스가 혼합된 환원 가스 분위기를 이용하여 1,100 ℃에서 6 시간 동안

반응시켰고, 3,500 psi 이상의 압력으로 pellet을 만든 후, 1,200 °C에서 4 시간 동안 동일한 가스 분위기에 서 소결하였다.

제조된 Ba_2FeMoO_6 시료의 결정 구조 및 조성 분석을 수행한 후, Mössbauer spectrum을 측정하기 위하여 약 50 mg의 Ba_2FeMoO_6 powder를 Al - foil 사이에 균일한 두께로 packing 하였다. Mössbauer spectrum은 20 K 부터 350 K까지 여러 온도에서 측정하였으며, 이 때 시료에 열 전달을 위하여 양면을 Be판으로 막은 Cu-holder에 시료를 장착하고 Mössbauer spectrum 측정을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

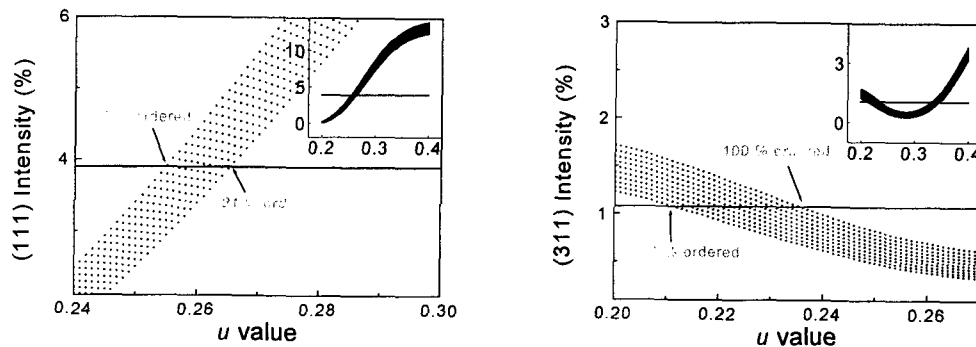


Fig. 1. Ba_2FeMoO_6 시료의 X선 회절 패턴에서 (111), (311) 회절선의 강도 계산을 통한 음이온 위치 (u parameter) 계산.

직접 합성법에 의하여 순수한 단일상의 Ba_2FeMoO_6 powder 시료를 합성하였다. Ba_2FeMoO_6 의 X 선 회절 실험을 통하여, 결정 구조는 cubic이며 격자상수는 $a_0 = 8.0747 \text{ \AA}$ 으로 unit cell의 체적이 Sr_2FeMoO_6 보다 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 fig. 1.에서 보이는 것과 같이, X선 회절 패턴의 (111), (311) 회절선에 대한 강도 계산을 통하여 $u = 0.255$ 임을 알 수 있었으며, 이는 산소 이온이 B-site의 중심에서 약간 Mo 이온 쪽으로 가까이 있음을 알 수 있다. Ba_2FeMoO_6 시료의 포화자화 값은 77 K에서 $3.7 \mu_B$, 300 K에서 $2.16 \mu_B$ 로 관측되었다. 자기저항 비는 1 T의 외부 인가 자장 하에서 측정하였으며, 77 K 및 300 K에서 각각 18.83 % 및 2.96 %로 나타났다.

Mössbauer spectrum은 20 K 부터 350 K까지 여러 온도에서 측정하였으며, 온도가 증가 할수록 1, 6 번의 공명 흡수선과 3, 4 번의 공명 흡수선에서 비대칭적인 line broadening이 관측되었다. 이는 결정장의 완화 효과에 의한 이방성 초미세 자기장 진동 이론으로 설명할 수 있으며, 이를 고려한 Mössbauer spectrum의 분석을 통하여 이방성 에너지를 계산하였다. Ba_2FeMoO_6 시료의 이방성 에너지는 Sr_2FeMoO_6 시료 보다 낮은 값으로 계산되었으며, 이 결과는 격자의 찌그러짐이 자기 이방성 에너지를 크게 하는 경향성이 있는 것으로 해석할 수 있다. 한편 Ba_2FeMoO_6 의 큐리 온도는 345 K로 결정되었으며, isomer shift 값으로부터 Fe 이온은 3+의 high spin 상태임을 알 수 있다.