

페로스카이트 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

윤성현*

군산대학교 자연과학대학 물리학과, 군산시 미룡동 산68, 573-701

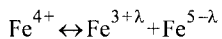
(2005년 2월 14일 받음, 2005년 6월 7일 최종수정본 받음)

다결정질 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 의 전하불균형(charge disproportionation, CD) 전이현상과 그 전이온도를 전후로 한 자기적 상호작용의 변화양상을 X-선 회절, Mössbauer 분광계, 그리고 SQUID 자기력계를 이용하여 연구하였다. X-선 분석결과, 시료의 결정구조는 공간군 $R\bar{3}c$ 인 rhombohedral 구조이며, 격자상수는 $a_R=5.4874 \text{ \AA}$, $\alpha_R=60.07^\circ$ 이었다. Mössbauer 스펙트럼은 4.2 K에서부터 실온까지의 범위에서 취하였다. 분석결과 저온에서는 각각 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 에 기인하는 두개의 6선 스펙트럼이 중첩되어 나타났으며 Fe 이온의 원자가가 두개의 상이한 전하 상태로 분리된 반강자성 혼합원자가 상태임을 알 수 있었다. 반면 고온에서는 $\text{Fe}^{3.6+}$ 에 기인하는 단일 흡수선이 관측되어 상자성의 평균원자가 상태임을 알 수 있었다. 175 K부터 200 K의 온도 범위에서는 이 두 상태가 혼재되어 나타났으며 이 온도 범위에서 CD 전이가 발생함을 알 수 있었다. CD전이의 근원은 열적으로 발생한 전하의 도약 현상으로 설명할 수 있었다. 측정된 자기이력곡선의 분석 결과, 자성원자 사이에는 강한 반강자성 상호작용이 존재하며, 온도가 CD 전이온도를 넘어 상승하면서 Fe^{3+} - Fe^{5+} 간의 상호작용이 한층 더 강한 상호작용으로 대체됨을 알 수 있었다.

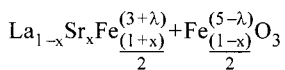
주제어 : 페로스카이트, Mössbauer 분광학, 전하불균형전이, $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$

I. 서 론

철 산화물 페로스카이트 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ 는 잘 알려진 망간 산화물 페로스카이트와는 달리 전하불균형(charge disproportionation, CD) 상태를 만듦으로서 Jahn-Teller 효과와 같은 구조적 불안정 상태를 피하는 것으로 알려져 있다. 화학양론적(stoichiometric) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 시료에서의 전하불균형 현상은 Mössbauer 분광법으로 최초로 관측되었는데, 이때 Fe 이온은 다음 식에 따라 그 조성비에 따라 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 사이에서 정수가 아닌 전하상태를 가질 수 있다[1].



이에 의하면 CD상태에서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 의 화학적 조성은



으로 예측되며 Fe 이온의 원자가가 Sr의 함량 x에 따라 변화한다. Battle 등은 비화학양론적 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 에서 모든 Fe 이온이 동일한 전하상태를 갖는 고온의 상자성 평균원자가 상태(averaged valence state)에서 저온의 반강자성 혼합원자가 상태(mixed valence state)로 CD전이가 일어남을 발견하였다[2]. 이 전이는 매우 좁은 온도영역에서 일어나며 거의 1차 상전이(first-order transition)에 가까움이 알려졌다. 이후 그는 중성자 회절실험을 통하여 저온영역의 반강자성 상태에

서 Fe 이온이 입방체 단위격자의 [111] 방향을 따라 $\text{Fe}^{3+}(\downarrow)\text{Fe}^{3+}(\downarrow)\text{Fe}^{5+}(\downarrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{3+}(\uparrow)\text{Fe}^{5+}(\uparrow)\dots$ 의 순서로 정렬함을 발견하였다[3]. 특히 이러한 전하의 정렬상태가 산소자리의 결합을 갖는 비화학양론적 시료에서도 존재함을 알아냈다. 최근 Matsuno 등은 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 의 CD전이가 metal-insulator transition을 동반하며 $x=2/3$ 일 경우가 가장 확실한 전이를 보임을 알아냈다. 또한 Hattie-Fock 계산을 통하여 저온에서의 기저상태는 반강자성의 CD 상태여야 함을 보였다[4]. 그 후 Park 등은 $\text{R}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 의 결정학적 연구를 통해 R 이온의 반경이 La에서 Gd로 점차 작아짐에 따라 FeO_6 팔면체 사이의 찌그러짐이 커지면서 결합각도 $\angle \text{Fe-O-Fe}$ 는 점차 180° 에서 벗어남을 알아냈다. 그는 곧 이런 찌그러짐이 $p-d$ 혼성화(hybridization)를 약화시키고 이는 결국 CD 상태의 안정도를 감소시킨다고 주장하였다[5].

본 연구에서는 비화학양론적 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 시료를 제조하고 4.2 K부터 실온까지의 온도 범위에서 Mössbauer 분광학적 방법으로 CD전이의 양상을 자세히 살펴보고자 한다. 또한 자기이력곡선 측정을 통하여 CD전이 전후의 자기적 상호작용의 본질을 알아보고자 한다.

II. 실험

다결정질의 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$ 시료는 고순도의 산화물을 출발물질로 이용한 고상소결법(solid-state sintering)으로 제조하였다. 일반적으로 Sr의 출발물질로 탄산염 SrCO_3 분말을 많이 사용하고 있지만 습기나 기타 공기 중의 미량 기체를 흡

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

착하고 있을 수 있으므로 질소 속에 포장되어 있는 SrO 분말을 사용하였다. 정확한 SrO의 평량을 위해 글로브 박스 속에서 질소가스를 흘리면서 진행하였다. 합성된 시료의 결정구조를 알기 위하여 X-선 회절 실험을 행하였다. 정확한 X-선 회절도를 얻기 위해 Cu K α 단일 파장을 이용하여 2 θ 를 20°에서 80° 사이에서 분당 0.5°의 slow scanning 을 행하였다. 또 제조된 시료의 산소 결합도 y를 결정하기 위하여 과량의 Mohr 염으로 시료의 Fe⁴⁺를 환원시키고 여분의 Fe²⁺를 K₂Cr₂O₇ 표준용액으로 역정적하여 Fe⁴⁺의 함량을 알아내는 화학분석법을 이용하였다.

Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 분광기를 이용하였으며, 감마선원은 실온상태의 Rh 금속에 확산시킨 ⁵⁷Co 단일선원을 이용하였다. CD 전이에 의한 자기적 상호작용의 영향을 알아보고 CD 전이온도 전후에서 보자력이나 잔류자기화 값의 변화를 살펴보기 위하여 SQUID 자기력계를 이용하여 자기이력 곡선을 측정하였다. 자기이력 곡선은 CD전이 온도 전후인 5 K와 300 K에서 +1000 Gauss~1000 Gauss 까지 50 Gauss씩 변화시켜가면서 측정하였다.

III. 결과 및 토의

화학분석 결과 제조한 시료의 산소 결합도 y는 0.04로 결정되었으며, 이는 전체 산소원자 자리의 1.3%가 비어있음을 의미한다. 상온에서의 화학분석 결과 산출된 화학식(T>T_{CD})과 저온에서 예상되는 화학식(T<T_{CD})을 Table I에 보였다. 합

Table I. Chemical formulas for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96} (T_{CD} : CD transition temperature).

온도, T	Chemical formula
T>T _{CD}	La _{1/3} Sr _{2/3} Fe _{0.6} ⁴⁺ Fe _{0.4} ³⁺ O _{2.96}
T<T _{CD}	La _{1/3} Sr _{2/3} Fe _{0.3} ⁵⁺ Fe _{0.7} ³⁺ O _{2.96}

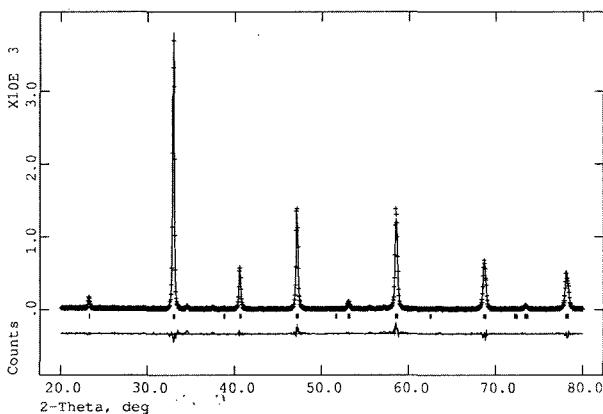


Fig. 1. Observed (+), calculated (-), and difference curves in the XRD profile for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96}.

성된 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96}의 X선 회절도를 Fig. 1에 나타냈다. 회절도는 GSAS 프로그램 패키지[6]를 이용하여 refine 하였으며 사용한 공간군은 rhombohedral R3c이었다. refine 과정에서 Sr/La 원자 자리에는 아무런 질서도 존재하지 않는 것으로 가정하였으며 선형함수로는 pseudo-Voigt형 함수를 사용하였다. 분석 결과, 격자상수는 a_R=5.4874 Å, α_R=60.07°이었으며 이는 육방정 기준계에서 a_H=5.4927 Å, c_H=13.4349 Å이 된다. 이는 이미 Dann 등에 의해 보고된 값과 일치한다[7]. FeO₆ 팔면체에서의 Fe-O 결합길리와 두 팔면체사이의 결합 각도 ∠Fe-O-Fe는 각각 1.9349 Å과 173.8°이다.

Fig. 2는 여러 온도에서 취한 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96}의 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있다. 온도에 따른 초미세 매개변수의 변화를 Table II에 정리했다. 4.2 K에서 스펙트럼은 초미세 자기장이 45.2 T와 26.5 T이고 이성질체이동 값이 각각 0.23 mm/s와 -0.16 mm/s인 두 스펙트럼의 중첩으로 나타난다. 이런 초미세 매개변수 값으로 볼 때 바깥쪽의 스펙트럼은 Fe³⁺에 의한 것이며 안쪽의 것은 Fe⁵⁺에 의한 것이다. 이는 Fe³⁺와 Fe⁵⁺로의 전하분리에 의해 생성된 혼합전자가 상태이다. 혼합원자가 상태에서의 Fe³⁺와 Fe⁵⁺의 흡수 단면적 비율(I₅₊/I₃₊)은 온도가 올라가더라도 거의 일정하게 유지된다. 이러한

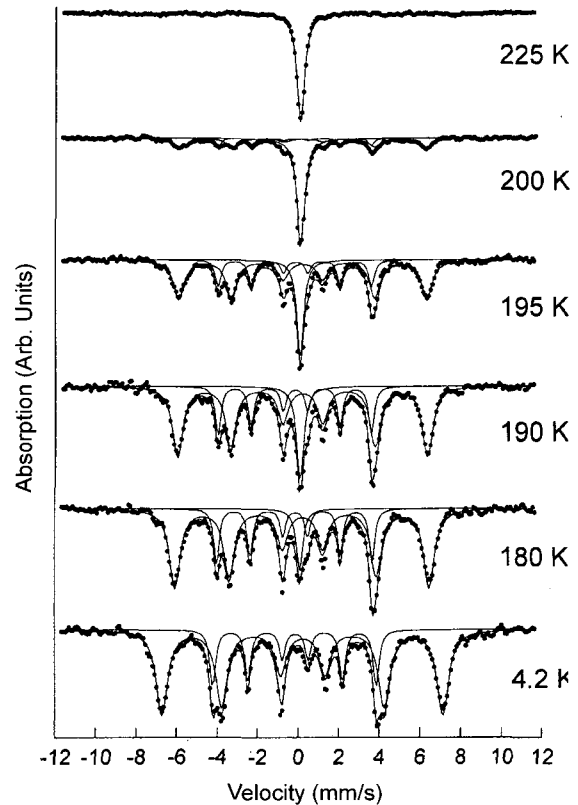


Fig. 2. Mössbauer spectra for La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{2.96} taken at various temperatures. Note that these are not in the same scales.

Table II. Mössbauer parameters for $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ at various temperatures (H_{hf} : hyperfine magnetic field, δ : isomer shift, I : absorption area, Γ : full-width of a peak at half-maximum) Quadrupole splittings all vanished within experimental errors.

온도 (K)	Fe^{3+}		Fe^{5+}		I_{5+}/I_{3+}	$\text{Fe}^{3.6+}$	
	H_{hf} (T)	δ (mm/s)	H_{hf} (T)	δ (mm/s)		δ (mm/s)	Γ (mm/s)
4.2	45.2	0.23	26.5	-0.16	0.30		
80	43.2	0.22	25.2	-0.17	0.30		
100	43.2	0.22	25.1	-0.17	0.36		
125	42.6	0.22	25.0	-0.17	0.36		
150	41.5	0.21	24.6	-0.17	0.31		
175	39.9	0.20	24.2	-0.17	0.30	0.07	0.36
180	39.0	0.20	23.9	-0.18	0.29	0.07	0.36
190	38.4	0.19	23.6	-0.18	0.29	0.07	0.40
195	38.0	0.19	23.5	-0.19	0.29	0.07	0.41
200	37.9	0.18	23.5	-0.20	0.30	0.07	0.45
225						0.06	0.44
250						0.05	0.43
275						0.03	0.43

스펙트럼은 예상되는 전이온도보다 훨씬 낮은 온도인 200 K 부근에서 점차 소멸되어 버린다. 주목할 점은 스펙트럼이 통상적인 2차 상전이(second-order phase transition)와는 달리, 초미세자기장이 채 영이 되기도 전에 가운데 단일 흡수선이 자라난다는 것이다. 175 K부터 200 K의 온도 범위에서 저온상의 반강자성 혼합원자가 상태와 고온상의 상자성 상태가 공존한다. 온도가 상승함에 따라 자기적 6선 스펙트럼은 점차 줄어들어 소멸하고, 반면에 중앙의 단일 흡수선이 점차 자라나며 따라서 이 온도범위에서 CD전이 발생하게 되는 것으로 보인다.

앞서 화학분석결과 조성식에서 Fe 이온의 전하상태는 Table I으로 주어졌다. 약 1.3%의 산소자리가 비어 있지만, 이를 고려하지 않으면 175 K 이하에서 이론적으로 기대되는 Fe^{3+} :

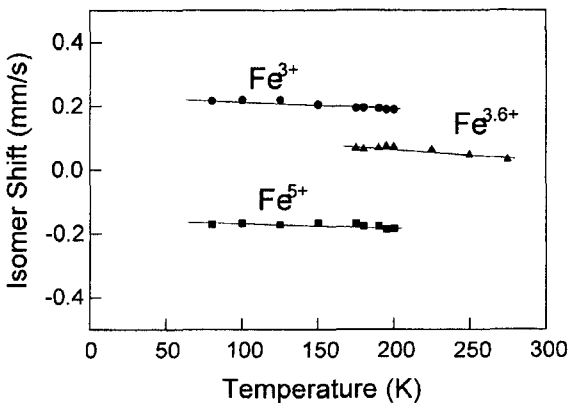


Fig. 3. Variation of isomer shifts δ for $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ as a function of temperature.

Fe^{5+} 면적비는 7 : 3이다. 이는 실험적인 흡수선의 평균 면적비 74 : 26와 유사한 값이다.

$\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 의 온도에 따른 이성질체 이동치의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 175 K에서 200 K의 온도 범위에서의 이성질체 이동 값은 저온상의 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 에 대해 각각 0.19 mm/s와 -0.18 mm/s이며 고온상의 단일선은 0.07 mm/s이다. 이성질체이동 값과 원자가 사이에 선형관계가 성립한다고 가정하면 이성질체이동 값으로 볼 때 단일선은 $\text{Fe}^{3.6+}$ 에서 기인한다. 더욱이 이 +3.6이라는 원자가는 CD전이온도 아래영역에서의 +3가와 +5가의 원자가를 실험에서 구한 면적비 74 : 26로 가중 평균한 값 +3.52가에 근접한 값이다. 이 상태를 평균원자가 상태라 한다. 실험오차 내에서 전기 사중극자 분열 값은 거의 영이다. 이는 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 의 전자배치가 $t_{2g}^3 e_g^2$ 와 t_{2g}^3 으로 매우 높은 대칭성을 갖는다는 사실과 일맥상통한다. 또한 공명흡수선의 선폭이 Fe^{3+} 의 경우가 Fe^{5+} 의 경우보다 훨씬 넓은 것을 명확히 볼 수 있다. 이는 Fe 이온이 페로스카이트 입방체 단위세포의 대각선방향으로 335335...의 순서로 정렬할 경우, Fe^{3+} 는 3개의 Fe^{3+} 와 3개의 Fe^{5+} 인접원자를 갖는 반면, Fe^{5+} 는 6개 모두 Fe^{3+} 를 인접원자로 가져서, Fe^{5+} 자리의 대칭성이 Fe^{3+} 자리의 그것보다 훨씬 좋다는 사실에서 기인한다.

온도가 200 K를 넘어 고온으로 가면 상자성의 단일흡수선만이 관측된다. 화학분석기법으로 Fe^{4+} 의 함량을 구할 수 있었다. 하지만 Mössbauer 스펙트럼 상온 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 구분이 불가능하다. 그보다는 이성질체 이동 값으로 볼 때 $\text{Fe}^{3.6+}$ 라는 정수가 아닌 원자가에 해당하는 이온상태가 형성된 것처럼 보인다. 이는 high spin $\text{Fe}^{4+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ 에서 e_g 준위의 전자가 delocalized 되면서 σ 결합을 통하여 itinerant band를 형성하기 때문이다. 이 과정에서 전자는 한 Fe 원자에서 다른 Fe 원자로 도약(hopping)하면서 어느 Fe 원자에도 속하지 않은 중간 원자가(intermediate valency)를 나타낸다. 동시에 전기 전도도(conductivity)에 급격한 변화를 보이게 되는데 이런 변화는 이미 실험적으로 관측된 바 있다[5]. 전자가 한 원자에서 다른 원자로 도약을 할 경우, ^{57}Fe 원자핵의 초미세 매개변수는 요동을 하게 되는데, 이때 hopping frequency가 핵의 Larmor frequency보다 대단히 빠르면 완화효과(relaxation effect)가 나타나게 된다[8]. CD전이온도 이상에서 나타나는 단일 흡수선은 여기서 비롯된 것이다. 분명히 $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$ 원자는 Jahn-Teller 원자이지만 이러한 hopping 과정을 통해 왜곡을 해소하고 전기 사중극자분열 값도 영이 되는 것이다.

$\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 의 자기이력 곡선을 Fig. 4에 나타냈으며 잔류자기화 M_r 과 보자력 H_C 를 Table III에 정리했다. 자기이력 곡선의 형태로 볼 때 1000 Gauss의 자기장 하에서는 아

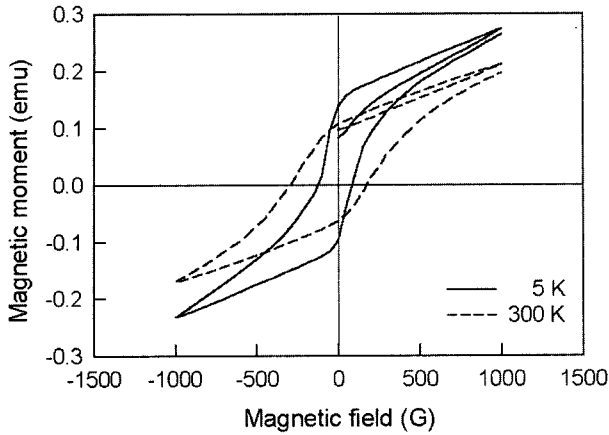


Fig. 4. Hysteresis loops for $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ taken at 5 K and 300 K.

Table III. Coercive forces H_C and residual magnetizations M_r for $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ obtained from the hysteresis loop measurement.

T (K)	H_C (Gauss)	M_r (emu/g)
5	125	0.48
300	275	0.37

직 포화(saturation)가 되지 않았고 이는 자성원자 사이에 강한 반강자성 상호작용이 존재함을 의미한다. 자기이력 곡선이 닫힌 루프형태를 나타내지 않는 이유도 시료가 완전히 포화 되지 않은 상태에서 인가한 자기장을 전환했기 때문이다. 잔류자기화의 크기는 매우 작다. 5 K에서의 잔류자기화 값이 300 K에서의 잔류자기화 값보다 더 크다. 반면에 보자력의 경우엔 5 K에서의 값보다 300 K에서의 값이 더 크다. 일반적으로 잔류자기화 값은 알짜 스핀 크기와 관계있으며 보자력은 자기모멘트 간의 상호작용의 세기와 관계가 있다. 온도가 올라감에도 보자력이 증가하였으므로 CD전이온도를 전후하여 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}$ 에서의 상호작용보다는 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{4+}$ 에서의 상호작용이 훨씬 강하다는 사실을 알 수 있다. 이 점은 자기이력 곡선의 점근적 기울기에서도 나타난다. 5 K에서의 점근적 기울기가 300 K에서의 기울기보다 가파르며 이는 온도가 CD전이온도를 넘어 상승하면서 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}$ 간의 상호작용이 한층 더 강한 상호작용으로 대체되었음을 의미한다. 하지만 300 K는 장거리의 자기적 상호작용이 존재하지 않는 온도이므로 고온에서의 상호작용은 저온에서의 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}$ 간의 반강자성 상호

작용과는 그 기원이 다를 것으로 예측된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 비화학양론적 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 를 제조하고 온도에 따른 전하불균형 전이의 양상을 자세히 살펴보았다. 합성된 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ 는 저온 영역에서는 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 로 전하가 분리된 반강자성 혼합원자가 상태를 가지며, 고온에서는 $\text{Fe}^{3.6+}$ 에 의한 상자성 평균원자가 상태를 나타냈다. 이 두 상태 간의 상전이 온도는 대략 175 K에서 200 K 사이인 것으로 나타났으며 상전이의 근원은 열적으로 발생한 전자들의 도약현상으로 설명할 수 있었다. 하지만 상전이 온도 이상에서는 저온에서의 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{5+}$ 간의 반강자성 상호작용이 새로운 종류의 상호작용으로 대체됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구지원사업(R05-2001-000-00128-0)의 지원에 의해 수행되었습니다.

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. Matsuno, T. Mizogawa, A. Fujimori, K. Mamiya, Y. Takeda, S. Kawasaki, and M. Takano, *Phys. Rev. B*, **60**, 4605(1999).
- [5] S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li, and Y. Matsui, *Phys. Rev. B*, **60**, 10788(1999).
- [6] A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System*, Report No. LAUR-86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1990).
- [7] S. E. Dann, D. B. Currie, M. T. Weller, M. F. Thomas, and A. D. Al-Rawwas, *J. Solid State Chem.*, **109**, 134(1994).
- [8] M. Blume and J. A. Tjon, *Phys. Rev.*, **165**, 446(1968).

Crystallographic and Magnetic Properties of a Perovskite $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$

Sunghyun Yoon*

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

(Received 14 February, 2005, in final form 7 June 2005)

Detailed aspects of the charge disproportionation (CD) transition for a polycrystalline $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{2.96}$ were studied with the X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and SQUID magnetometer. The crystal structure was found to be rhombohedral with a space group $R\bar{3}c$. The lattice parameters were $a_R=5.4874 \text{ \AA}$, and $\alpha_R=60.07^\circ$, respectively. Mössbauer spectra were taken within a wide range of temperature from 4.2 K up to room temperature. In the low temperature region, the spectra were comprised of two superimposed sextets which originated from Fe^{3+} and Fe^{5+} , respectively. This was the antiferromagnetic mixed valence state produced by the charges disproportionated into two different species. In the high temperature region, however, only a singlet from $\text{Fe}^{3.6+}$ was observed, indicating that it was a paramagnetic averaged valence state. The CD transition occurred in the temperature range from 175 K to 200 K, in which the two phases coexisted. The origin for the CD transition was explained by the thermally generated fast hopping of electrons. Hysteresis loop showed that there existed a strong antiferromagnetic interaction among magnetic ions. As the temperature increased thru the CD transition temperature, it was very likely that the interaction between Fe^{3+} and Fe^{5+} was replaced by a more stronger one.

Key words : perovskite, Mössbauer spectroscopy, charge disproportionation transition, $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-y}$