

## 믹스바우어 분광법을 이용한 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 의 자발분극과 철 이온의 거동과의 상관관계에 대한 연구

방봉규 · 김철성\*

국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

김성백

포항공과대학 물리학과, 경상북도 남구 효자동 산31, 790-784

S-W. Cheong

Department of Physics & Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854, USA

(2007년 1월 12일 받음, 2007년 2월 8일 최종수정본 받음)

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$  단결정 시료를 floating zone 법을 이용하여 합성, 결정학적 및 자기구조를 연구하였다. 결정 구조는  $R\bar{3}m$ 의 능면체로 결정되었고, 격자 상수는 각각  $a_0 = 3.440(2)$  Å,  $c_0 = 25.263(2)$  Å이었다. 진동 시료 자화율 측정기(VSM) 실험결과와 Mössbauer 분석 실험결과 자기적 Néel 온도( $T_N$ )는 250 K로 결정되었다. 12 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 결정구조에서 기인한 4개 세트의 6라인 공명흡수선으로 분석하였으며, 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 3개의 singlet과 1개의 doublet이 중첩된 형태를 보였다. 상온에서 singlet 들의 이성질체 이동치는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온 상태를 나타내는  $0.20 \pm 0.01$  mm/s 전후의 값을, doublet은  $\text{Fe}^{2+}$ 의 이온 상태를 나타내는  $0.70 \pm 0.01$  mm/s의 값을 갖는 것을 알 수 있었다. 상온에서의  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 간의 면적비율은 1:1로 나타났으나, 온도가 상승함에 따라 doublet 형태가 점차 사라지다가 360 K에서는 singlet 형태의 단일 흡수선으로 나타났다. 이는  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  물질에서 나타내는 자발분극현상이 철 이온이 가지고 있는 거동의 변화 때문인 것으로 해석된다.

주제어 :  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ , Mössbauer, 전기적 큐리온도

### I. 서 론

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{RFe}_2\text{O}_4$ (R: rare earth materials)물질 중 하나이며, 철 이온들을 비롯한 양이온의 분포가 2차원적인 초격자형태로 정렬되어 있는 층을 이루는 대표적인 물질이다[1]. 특히  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 는  $\text{Fe}^{2.5+}$ 의 혼합 전자가 상태의 전하정렬을 하고 있으며, 이는 삼각평면상에서의 전하정렬, 자발분극, 그리고 순차적인 상전이와 깊은 연관성을 갖는다[2]. N. Ikeda 등은  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 혼합된 전하 상태가 존재하고 스핀 및 전하의 정렬을 보고한 바 있다[3]. 그러나 동일 연구자의 근래의 강유전체적 성질 보고에서는  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 평균전하  $\text{Fe}^{2.5+}$ 를 기준으로  $\text{Fe}^{2+}$ 의 경우는 전하가 0.5 적고,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 경우 0.5 많은 계로 구성되어 이들 전하가 서로 정반대의 경향을 띠기 때문에 분극을 유발하는 전하-frustrated 시스템 물질로 보고한 바 있다[4]. 또한 자기구조적인 측면에서는 자기적 스핀정렬에 의한 초격자 형태의  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 는 대칭적인 분극에 의한 전하들의 분포에 따른 전기적 분극이 가능함을 알리는 보고도 있다. 그러나

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 의 경우 여러 온도 구간에 대하여  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온들이 규칙적인 정렬을 하고 있는지 아니면 고용체(solid solution)적 성질을 띠고 있는지 구체적인 증거자료는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 x-선 회절기(XRD), 진동 시료 자화율 측정기(VSM), Mössbauer 분광기를 이용하여  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 의 결정학적 및 자기적인 특성을 연구하였다. 특히 저온에서의 전하의 상태를 규명하고 200 K 이상에서의 전기적 분극현상이 나타나는 구간에서의 철 이온의 거동을 규명하고자 한다.

### II. 실험 방법

단결정  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 는 산소 분압에서 floating zone 결정성장법을 이용하여 제조되었다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해  $\text{CuK}\alpha$  선을 사용하는 Philips 회사의 X'pert를 이용하였으며, 온도에 따른 자기모멘트는 VSM을 이용하여 100~350 K 까지 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼은 12~360 K 구간의 온도에서 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기를 이용하여 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 50 mCi의  $^{57}\text{Co}$  단일선을 사용하였다.

\*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

### III. 결과 및 고찰

x-선 회절도의 분석은 Rietveld 법을 이용하였다. 분석결과

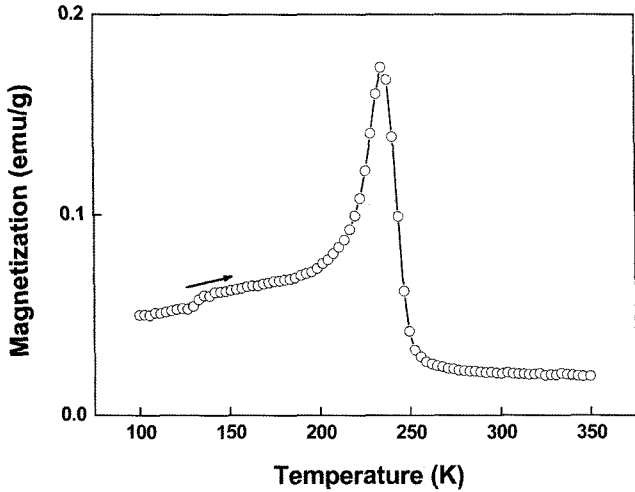


Fig. 1. The zero field cooled (ZFC) magnetization curves for LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> which was measured with 100 Oe external applied fields at various temperatures.

결정구조는 이차상이 존재하지 않는 단일상 이었으며, 공간 그룹이  $R\bar{3}mh$  인 능면체구조로 밝혀졌다. 격자 상수는 각각  $a_0 = 3.440(2)$  Å,  $c_0 = 25.263(2)$  Å임을 알 수 있었다.

Fig. 1은 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 100 Oe의 외부 인가자장하에서 100~350 K 온도에 따른 자기모멘트 변화를 나타낸다. 온도가 상승함에 따라 200 K까지 자기 모멘트가 서서히 증가 하다가, 이후 급격한 증가를 보이며 235 K에서 최대치를 보이는 것을 확인하였다. 자기적인 전이 온도인  $T_M$ (Néel temperature)은 250 K로 결정되었다. 이는 N. Ikeda 등이 제시한 전기적 자발분극곡선[4]의 1차 전이 온도와 일치함을 알 수 있으며, 자기적인 성질이 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질에서의 전기적 자발분극효과에 영향을 미치지 때문인 것으로 결론지어진다.

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질의 자기구조의 미시적 상호작용에 대한 해석을 하기 위하여 12 K에서 360 K의 온도구간에서 Mössbauer 분광실험을 수행하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 12~360 K 구간의 여러 온도에서 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸다. 12 K Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과를 보면 Mössbauer 분광선은 4개 세트의 6라인의 형태로 나타남을 알 수 있다[5]. 12 K에서 분석된 초미세자기장  $H_{hf}$ , 전기사중극자 분열치

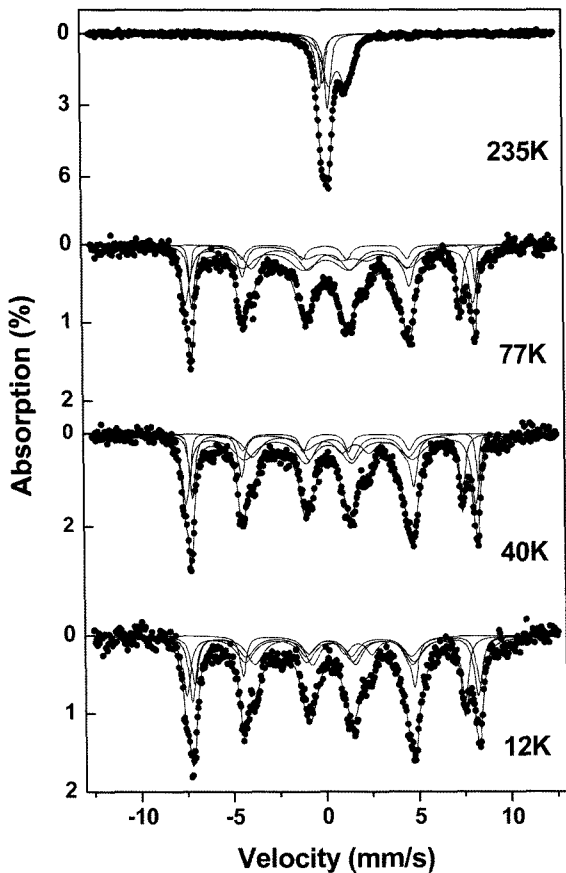


Fig. 2. The Mössbauer spectra of LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at various temperatures from 12 to 235 K.

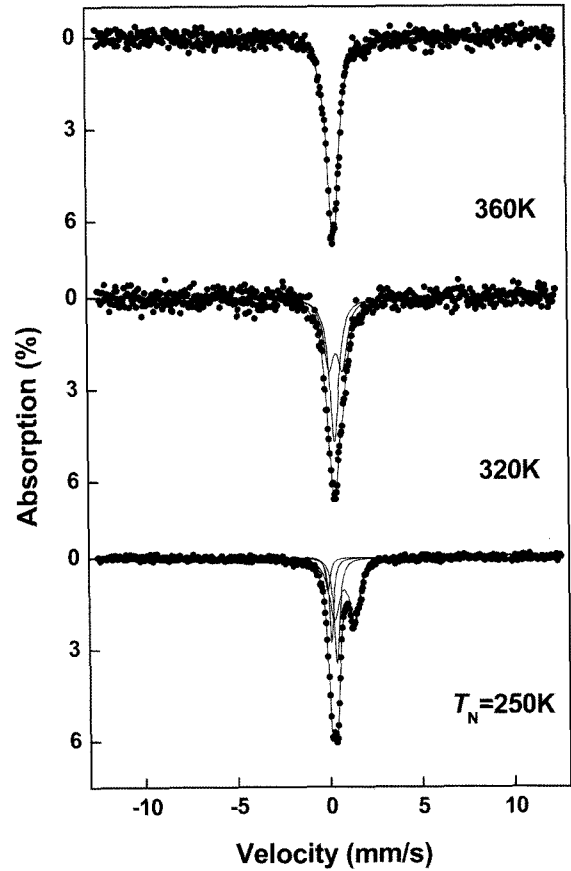


Fig. 3. The Mössbauer spectra of LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at various temperatures from 250 to 360 K.

**Table I.** Mössbauer parameters for LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 12 K.  $H_{hf}$  is the magnetic hyperfine field,  $\Delta E_Q$  is the quadrupole splitting, and  $\delta$  is the isomer shift relative to metallic iron at room temperature.

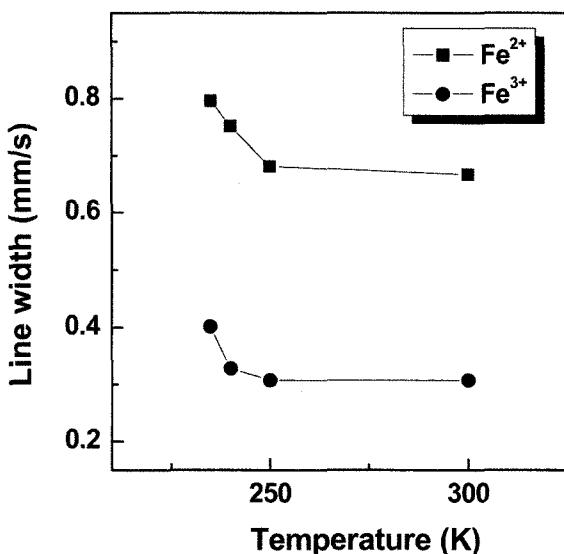
Site	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	Valence state
1	489	0.06	0.27	Fe <sup>3+</sup>
2	457	-0.15	0.29	Fe <sup>3+</sup>
3	479	0.22	0.38	Fe <sup>3+</sup>
4	288	-0.80	0.96	Fe <sup>2+</sup>

$\Delta E_Q$ , 이성질체 이동치  $\delta$  값은 Table I에 나타내었다.

이성질체 이동치는 각각 0.96, 0.27, 0.29, 0.38 mm/s 임을 확인하였다. 12 K 이성질체 이동치로부터  $\delta = 0.96$  mm/s인 세트를 Fe<sup>2+</sup>,  $\delta = 0.27, 0.29, 0.38$  mm/s인 스펙트럼선을 Fe<sup>3+</sup>에 해당되는 것으로 결론지어진다. 온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼의 변화를 보면 235 K에서 6라인 형태가 사라지는 것을 확인 하였다. 정확한  $T_N$ 을 결정하기 위해 235 K 이상에서 Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과 선폭이 250 K 이하의 온도에서는 서서히 감소하며, 250 K의 선폭은 상온에서의 값과 거의 동일한 값을 갖는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 235 K부터 300 K 구간의 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 공명선의 선폭을 나타낸다. Fe<sup>3+</sup>의 경우는 3개 세트의 공명선의 선폭들의 평균값을 적용하였다. Mössbauer 스펙트럼의 선폭분석 결과를 통해 선폭이 일정하게 유지되기 시작하는 온도를  $T_N$ 으로 정하였으며, 그 결과  $T_N = 250$  K로 결정하였다. 이는 앞서 측정한 VSM의 M-T 곡선을 통하여 결정한 전이 온도와 일치하는 결과이다.

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의  $T_N$  이상에서의 전하 구조를 Mössbauer 분광법을 통해 분석하였다. Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 250 K



**Fig. 4.** The line width of Mössbauer spectra for LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from 235 K to 300 K.

**Table II.** Mössbauer parameters for LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> above the Néel temperature.  $\Delta E_Q$  is the quadrupole splitting,  $\delta$  is the isomer shift relative to metallic iron at room temperature.

T (K)	Site	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Area (%)
250	doublet	0.80	1.09	52.5
	singlet	0.15	-	47.5
320	doublet	0.44	0.74	49.2
	singlet	0.36	-	50.8
360	singlet	0.38	-	100

이상의 스펙트럼은 3개의 singlet과 전기 사중극자 분열치 ( $\Delta E_Q$ )를 갖는 1개의 doublet으로 구성되어지며, 각각 Fe<sup>3+</sup> 및 Fe<sup>2+</sup>의 이온 상태임을 알 수 있었다. 여러 온도에서의 Fe<sup>3+</sup> 및 Fe<sup>2+</sup>의 공명선의 면적비, 전기사중극자 분열치  $\Delta E_Q$ , 이성질체 이동치  $\delta$  값을 Table II에 나타내었다.

Fig. 3에서 Mössbauer 스펙트럼이 온도 상승에 따라 다양한 형태로 변화해 감을 알 수 있다. 온도가 증가하여 320 K 이하까지 구간에서는 Mössbauer 스펙트럼의 doublet의 peak 이 singlet의 옆에 솟아있는 형태로 유지 되었으나, 온도가 증가하여 320~350 K 구간에서는 doublet이 점차 사라지면서 doublet과 singlet이 공존하다가 온도를 360 K로 상승하였을 경우 singlet만의 스펙트럼으로 관측되었다. 이는 철 이온들의 자기적 정렬은 250 K ≤ T < 320 K 온도 구간에서 보이지 않았지만, Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 전하적 정렬은 여전히 유지 되고 있음을 Mössbauer 스펙트럼을 통하여 알 수 있다. 320 K 이상 온도가 올라감에 따라서 Mössbauer 스펙트럼은 Fe<sup>2+</sup>의 이온 상태를 갖는 doublet의 이성질체 이동치가 320 K 이하의 결과와 비교하여 급격히 감소함에 주목하고자 한다. 이 현상은 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 사이에 빠른 전자의 이동으로 인한 효과로 인해 국재화된 전하의 정렬이 사라지기 때문이다[1]. 또한 320 K에서 전기 사중극자 분열치의 감소는 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 정렬이 사라지는 것에 기인함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 정렬을 통해 형성되었던 초격자 구조가 소멸되기 시작하였음을 의미하며, 330 K 이하에서 초격자가 형성된다는 이전의 연구결과[4]와도 일치한다. 대한 직접적인 증거이다. 360 K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 전기적 큐리 온도( $T_{CE}$ )를 이미 지난 온도로서 날카로운 단일 흡수선의 형태를 보인다. Mössbauer 스펙트럼 분석을 통하여 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup> 이온의 정렬이 사라진 형태인 전기 사중극자 분열치의 값이 0임을 알 수 있고, 이는  $T_{CE}$ 가 이미 지났음을 뒷받침 해준다.

#### IV. 결 론

LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정학적 및 자기적인 성질을 XRD, VSM,

Mössbauer 분광기를 이용하여 연구하였다. 결정구조는 격자 상수가  $a_0 = 3.440(2)$  Å,  $c_0 = 25.263(2)$  Å를 가지는  $R\bar{3}m$ 의 공간그룹을 갖는 능면체구조임을 확인하였다. VSM 및 Mössbauer 측정결과  $T_N = 250$  K로 결정하였다. Mössbauer 스펙트럼의 분석결과를 통해  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  물질에서의 자발분극 현상에 대한 변화는 360 K 이하에서부터 온도가 내려감에 따라서 빠른 전자의 이동에 의한 국제적인 전하정렬에서 점차 전기사중극자 분열치를 갖는 전하적 정렬을 하기 시작하면서, 층간구조에 따른 자발분극현상이 발현됨을 확인할 수 있었다. 또한 250 K 이하에서는 자기적 스핀정렬에 의한 현상이 나타남을 Mössbauer 스펙트럼을 통하여 알 수 있었으며, 이러한 거동이  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  물질에서의 자발분극값의 변화를 가져올 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구 개발 사업(21st Century

Frontier R & D program), 수소에너지 사업단의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] M. Tanaka, K. Siratori, and N. Kimizuka, J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 760 (1984).
- [2] N. Ikeda, S. Nohdo, and Y. Yamada, J. Korean Phys. Soc., **32**, S165 (1998).
- [3] Y. Yamada, K. Kitsuda, S. Nohdo, and N. Ikeda, Phys. Rev. B, **62**, 12167 (2000).
- [4] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Hoichi, and H. Kitô, Nature, **436**, 1136 (2005).
- [5] S. Nakamura, H. Kitô, and M. Tanaka, J. Alloys Comp., **574**, 275 (1998).

## The Research about the Correlation Between the Spontaneous Polarization of $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ and Behavior of Iron by Mössbauer Spectroscopy

Bong Kyu Bang and Chul Sung Kim\*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

Sung Baek Kim

Department of Physics, Pohang University, Hyoja-dong 790-784, Korea

S-W. Cheong

Department of Physics & Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854, USA

(Received 12 January 2007, in final form 8 February 2007)

Single crystalline,  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , was grown by the floating zone method. The crystal structure was a two-dimensional layered-type rhombohedral ( $R\bar{3}m$ ) structure, with an  $a_0 = 3.440(2)$  Å and a  $c_0 = 25.263(2)$  Å. The magnetic Néel temperature ( $T_N$ ) was determined to be 250 K. The Mössbauer spectrum at 12 K was fitted with four sextet sets which was resulted from the crystal structure. The spectrum at room temperature consisted of three singlets and a doublet with the electric quadrupole splitting. The isomer shift ( $\delta$ ) value of the singlet was  $0.20 \pm 0.01$  mm/s relative to the Fe metal indicating the  $\text{Fe}^{3+}$  valence state, and the value of the doublet was  $0.70 \pm 0.01$  mm/s indicating  $\text{Fe}^{2+}$ . The Mössbauer absorption area ratio between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  at room temperature was 1 : 1. The doublet phase of spectra gradually disappears by up to 360 K. At 360 K, the spectrum shows the singlet phase. We suggested that the spontaneous polarization effect of  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  was caused by the change of iron behavior.

**Keywords** :  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , Mössbauer, electric Curie temperature