



NMR for magnetite

Soonchil Lee*

Department of Physics, KAIST, Daejeon 43141, Republic of Korea

Received Nov 26, 2018; Revised Dec 10, 2018; Accepted Dec 12, 2018

Abstract Magnetite is the oldest magnet material known to mankind. It is getting attention again from solid state physics researchers now a days because it is one of the most strongly correlated electron systems. Spin, charge, and orbital orders are interplaying with lattice and involved in the Verwey transition where magnetization, conductivity, and structure changes suddenly. The peculiar ordering states above and below the transition temperature mainly originate from the coexistence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the B site of the inverse spinel structure. In particular, the state of the charge and orbital order was the oldest and most intriguing problem. NMR has made significant contribution to the investigation of this question. A. Abragam stated that there is no doubt that NMR is a very powerful tool for the study of ferromagnetic and antiferromagnetic materials. In this mini-review, a short history of NMR investigation of magnetite is presented, providing a support to Abragam's claim.

Keywords Magnetite, orbital order, charge order, Verwey transition, NMR

서문

우리는 핵자기공명을 통하여 관찰하는 핵과 다른 핵 간의 상호작용, 혹은 전자와의 상호작용을 본다. 전자는 자유전자일수도 있고 국재 전자일 수도 있으며, 국재 전자일

경우에는 크게 상자성, 반자성, 강자성의 세가지 자성 상태가 존재한다. 핵 한 개가 자기장 속에 있다면 자기공명 스펙트럼이 날카로운 선 하나를 보이겠지만 물체 내부에서 생성되는 자기장 때문에 선폭이 넓어지기도 하고 다른 위치에 이동해서 나타나기도 한다. 상자성물질에서는 외부 자기장에 의해 유도되는 내부자기장이 반자성물질이나 도체에 비해 상당히 크다. 그래서 선폭이 매우 넓어지고 이완 시간이 짧아져서 핵자기공명 실험이 어려워지며 관측 자체가 불가능한 경우가 많다. 강자성물질의 내부자기장은 상자성물질의 내부자기장보다도 또 훨씬 더 크다. 강자성 물질의 내부자기장을 만드는 전자 스핀의 크기가 핵 스핀보다 천 배나 크기 때문이다. 도체나 반자성 물질에서는 스핀이 업인 상태의 전자와 다운인 전자의 수가 반반이어서 서로의 영향을 상쇄하고 있기 때문에 내부자기장이 매우 작으며 그래서 훨씬 작은 핵간의 상호작용조차 관측할 수 있게 된다. 생물이나 화학에서 다루는 물질은 대부분 반자성 부도체 물질이어서 핵과 전자간 상호작용이 이런 식으로 거의 상쇄되고 화학적 이동량 등과 같이 핵간의 상호작용에 견줄 정도의 영향만 남아있게 된다.

상자성 상태 물질의 핵자기공명도 관측하기가 어려우므로 강자성이면 얼마나 더 어려우라 하고 지레짐작할 수도 있겠지만, 사실

* Address correspondence to: **Soonchil Lee**, Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 43141, Republic of Korea, E-mail: nmr@kaist.ac.kr

스핀들이 정신없이 요동치고 있는 상자성체보다 암전히 한방향으로 정렬되어 있는 강자성체의 경우가 오히려 상황이 더 간단하다. 그래서 강자성체의 핵자기공명 신호는 날카로운 경우도 많으며, 증폭효과가 있어 반자성이나 상자성 물질보다 신호가 훨씬 더 크기 때문에 실험하기가 좋다. 핵자기공명은 중성자산란과 더불어 자성체의 연구에 가장 유용한 연구 도구이다. 유명한 핵자기공명 교과서를 지은 A. Abragam은 “핵자기공명이 강자성체의 연구에 강력한 도구임은 의심의 여지가 없다” 라고 했다¹. 이 논고에서는 핵자기공명이 자철석 연구에 공헌한 역사를 통해서 Abragam의 주장을 살펴 보고자 한다.

본문

자철석(magnetite:Fe₃O₄)은 인류 역사상 가장 오래된 자석물질이다. 최근에는 다시 물리 연구자들의 관심을 끌고 있는데, 이 물질이 강상관계 (strongly correlated electron system) 중에서도 상관성이 가장 강한 물질 중의 하나이기 때문이다. 강상관계에서는 전하, 스핀, 오비탈이 격자와 강한 상호작용을 하며 자철석에서는 이들이 모두가 질서를 가진 상태로 있다. 자철석의 성질 중에서 가장 유명한 것은 Verwey 상전이²라고 불리는 현상으로서 (Fig. 1) 온도가 약 120 K 근처의 상전이 온도 T_V을 지나 올라가면 저항이 갑자기 감소하고, 자화량이 증가하며, 구조가 단사정계에서 정육면체로 변한다. 전하, 스핀, 오비탈들의 질서가 모두 이 Verwey 상전이에 관여한다.

자철석은 화학식 AB₂O₄로 나타내지는 스피넬구조 산화물이다. 산소로 이루어진 사면체의 중심에 A 금속이온이, 그리고 팔면체의 중심에 B 금속이온이 위치한다. 전하가 균형을 이루려면 화학식은 (A²⁺)(B³⁺)₂(O²⁻)₄가 되어야함을 알 수 있다. 자철석은 A이온, B이온 모두 같은 Fe이온으로 구성된 경우이며 스피넬 구조의 화학식을

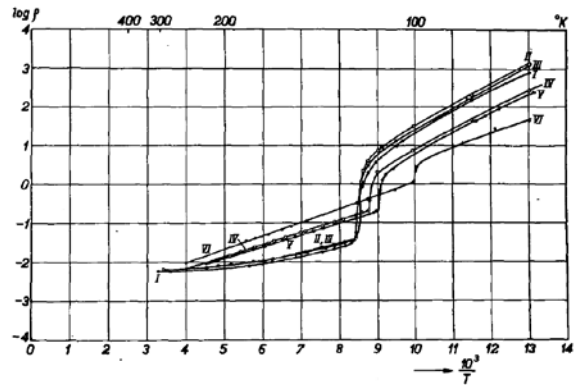


Figure 1. Resistivity vs. temperature of magnetite. Phase transition is observed around 120 K.²

따른다면 (Fe²⁺)(Fe³⁺)₂(O²⁻)₄가 되어야 한다. 즉 A 위치에는 +2가의 철이온이, 그리고 B 위치에는 +3가의 철이온이 와야 한다. 그런데 자철석에서는 A 위치의 +2가의 철이온과 B 위치의 +3가의 철이온의 반이 위치를 교환하여 (Fe³⁺)(Fe²⁺, Fe³⁺)(O²⁻)₄가 된다. 두 이온들이 위치를 교환했다하여 이런 화합물을 inverse 스피넬이라 부른다.

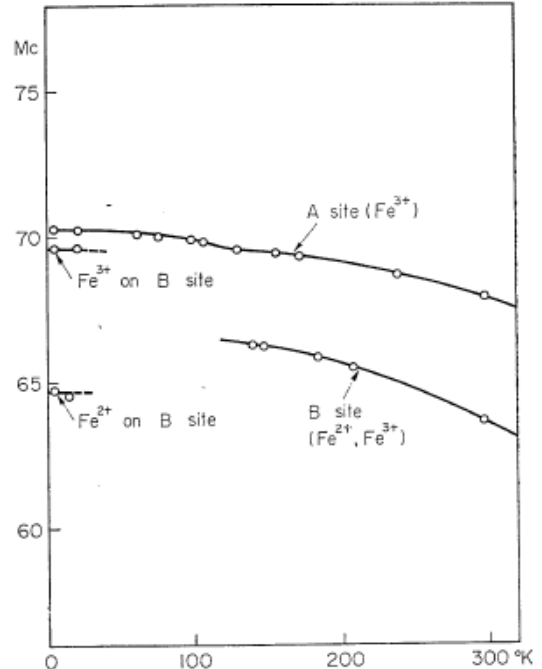


Figure 2. Variation of the NMR frequency of Fe⁵⁷ in Fe₃O₄ with temperature. The frequency at which the most intense echo signal is observed is plotted for the inhomogeneously broadened line from B ion⁴.

자철석의 특성들은 대부분 B 위치에 +2가 철이온과 +3가 철이온이 공존한다는 사실과 깊은 관련이 있다. 핵자기공명은 자철석의 미시적 상태 규명에 많은 기여를 했다. 최초의 실험데이터는 1961년에 나왔으나³, 그럴듯한 신호와 그에 따른 분석이 처음 보고된 것은 1996년으로서⁴ Figure 2가 그 때 나온 데이터를 보여주고 있다. 우선 눈에 띄는 것은 약 120 K 근처에서 B 위치의 철이온에서 나오는 신호가 끊어지고 있다는 사실이며, 여기서 상전이(가) 있음을 명백히 보여주고 있다. 신호는 저온에서 두개로 나뉘어져 다시 관측된다. A위치의 철에서는 한 개의 신호만이 연속적으로 관측되고 있다.

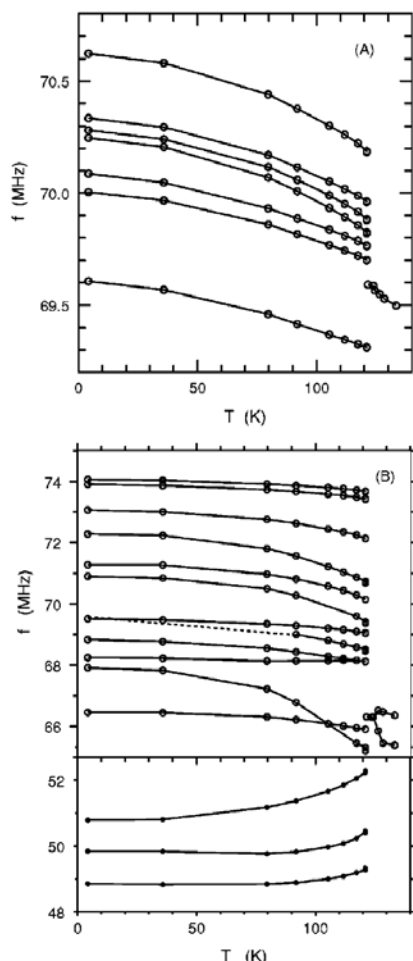


Figure 3. Temperature dependence of the NMR frequency of lines corresponding to Fe on tetrahedral (A) and octahedral (B) sites⁵.

그러나 측정 기술이 발달되고 좋은 시료가 만들어진 2000년에 다시 측정된 신호⁵는 Figure 3이 보여주듯이 상전이온도 위에서는 A위치에서 나오는 신호 1개, B위치에서 나오는 신호 2개가 관측되며 상전이 온도 이하에서는 A위치 신호가 8개, B위치 신호는 무려 16개로 갈라져 관측된다. 상전이 온도 이하에서 16개로 갑자기 갈라지는 B위치의 신호 각각은 매우 작아지므로 초창기 핵자기공명 실험에서는 사라진 것으로 생각되었을 것이다. 그러다가 저온에서 신호가 커짐에 따라 가장 큰 신호 두개만 간신히 관측된 것이다.

핵자기공명 주파수는 외부 자기장과 내부 자기장의 합에 비례하며 자성체의 경우 내부 자기장이 실험실에서 만드는 외부 자기장보다 훨씬 센 경우가 많아 외부 자기장 없이도 공명 신호를 잘 얻을 수 있다. Figure 2와 3의 스펙트럼은 모두 영자기장에서 얻은 것이다. 자성체에서 주된 내부 자기장은 전자 스핀이 만드는 초미세자기장이다. 이 초미세자기장은 전자의 자기모멘트의 크기에 비례하므로 결과적으로 영자기장에서 구하는 자성체의 핵자기공명 주파수는

$$f = \gamma A \mu$$

와 같이 표현된다. 여기서 γ 는 핵의 gyromagnetic ratio이고 A는 초미세 상호작용 상수, μ 는 전자의 자기모멘트이다. 그러므로 스펙트럼의 위치가 다르다는 것은 자기모멘트가 다르거나 초미세 상호작용을 일으키는 환경, 즉 주변 전자의 밀도분포가 달라졌다는 뜻이다.

정육면체 구조인 상전이온도 위에서 A 위치 철이온은 당연히 자기모멘트도 모두 같고 환경도 모두 같아 단 한 개의 스펙트럼만이 관측된다. B위치 철이온도 모두 동등한 자기모멘트를 가지나 자화용이축이 두개의 다른 환경을 만들어 두개의 스펙트럼이 관측된다. 상전이온도 이하에서도 A위치 철이온은 같은 자기모멘트를 갖지만 결정구조가 정육면체에서 단사정계로 변하면서 결정학적으로 8개의 서로 다른 위치가 생겨나고 그에 따라 8개의 다른 환경이 8개의 피크를 만들어낸다. B위치 Fe^{3+} 이온이 가진

5개의 d 전자들은 훈트의 법칙에 따라 스핀들이 모두 같은 방향으로 정렬되어 총 스핀이 5/2이고 자기모멘트가 $5\mu_B$ 이다. Fe^{2+} 이온은 한 방향으로 정렬한 5개의 전자스핀과 반대 방향으로 정렬한 한 개의 스핀을 가지고 있어 $4\mu_B$ 의 자기모멘트를 가진다. B 위치 철이온핵은 이렇게 2 종류의 자기모멘트와 8가지 다른 환경에 존재하여 총 16가지 다른 초미세자기장이 생긴다.

자철석의 결정대칭성은 핵자기공명, X-선 회절, 전자회절 등의 방법을 이용하여 연구되었다. 그 결과 밝혀진 Cc 대칭성까지 고려하면 자철석의 단위격자는 A위치 Fe^{3+} 이온 32개, B 위치의 Fe^{2+} 이온과 Fe^{3+} 이온 각각 32개가 단위격자를 이루기 때문에 이의 완벽한 화학식은 $(Fe^{3+})_{32}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_{32}(O^{2-})_{128}$ 와 같이 표기된다. 결정학적으로 예측되는 화학식에 핵자기공명이 실험적 증거를 제공한 것이다.

Verwey 상전이에서의 저항과 자화량의 변화는 B 위치에 있는 철이온 간의 이중교환상호작용 (double exchange interaction)으로 설명되고 있다. 만일 산소를 사이에 두고 인접해 있는 B 위치의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 이온들의 자기모멘트가 서로 평행한 방향이라면 Fe^{2+} 에서 반대방향으로 정렬한 여섯번째 전자는 산소를 통해서 Fe^{3+} 로 이동할 수 있다. 그러나 만일 인접한 철이온들의 자기모멘트 방향이 반대라면 Fe^{2+} 의 여섯번째 전자는 Fe^{3+} 이온의 스핀들과 방향이 같으므로 훈트규칙에 의해 들어갈 곳이 없어져 건너갈 수 없어진다. 그러므로 이중교환상호작용이 작용하면 자기모멘트들이 모두 같은 방향을 향할 때, 즉 강자성 자화가 이루어질 때 전도성이 증가하며 결과적으로 전도성과 자화에 동시 상전이가 일어난다. 이것이 상전이 온도 이상에서 일어나는 일이며 전하의 빠른 깡충뛰기(hopping) 때문에 B위치의 철이온은 +2나 +3이 아닌 평균 +2.5의 원자가를 가진다.

상전이 온도 이하에서는 B 위치 철이온의 반이 +2가, 나머지 반이 +3가 가진 상태로 고정되어 있다. 스핀들은 반평행하게 정렬되는데, +2가의 자기모멘트와 +3가의 자기모멘트가 다르므로 순자화가 있는 ferrimagnetic 상태이다. 전하들이 과연 어떻게

배열하는가 하는 질문은 오래 전부터 풀리지 않는 난제였다. 일차원이라면 단순히 +2와 +3이 교대로 배열되는 단순한 질서가 떠오르지만 스피넬에서 B 이온들은 연결된 정사면체의 꼭지점에 해당하는 위치들에 있어서 간단치 않다. 그리고 이러한 격자 구조에서 예측되는 몇가지 전하 질서 구조는 실험과 전혀 맞지 않았는데, 나중에 밝혀진 바에 따르면 전하 질서는 오비탈 질서와 밀접하게 연관이 되어 있어 따로 생각할 수가 없기 때문이며 밝혀진 구조도 생각보다 매우 복잡하였다.

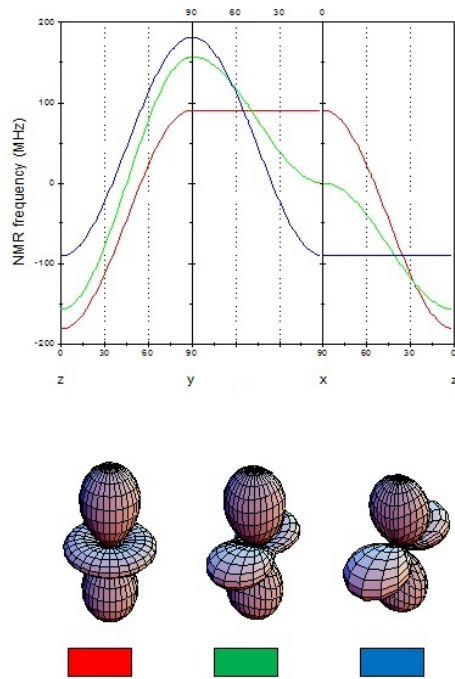


Figure 4. Anisotropic hyperfine field vs. external field direction for three different orbitals, as the spin direction changes from z to y axis, y to x, and x to back to z axis⁶.

원자가는 자기모멘트를 다르게 만들며 핵자기공명 주파수는 자기모멘트에 비례하므로 공명주파수에서 이온의 전하를 유추할 수 있다. 오비탈의 종류는 전자 스핀에 의한 쌍극자 초미세자기장이 스핀의 방향과 위치에 따라 달라진다는 사실, 즉 비등방성 초미세

자기장이라는 사실을 이용하여 핵자기공명 신호의 외부자기장 방향 의존성으로부터 찾아낼 수 있다. 전자의 오비탈이 달라지면 전자의 밀도 분포가 달라지는 것이므로 오비탈이 달라지면 당연히 그에 따라 초미세자기장도 달라진다. 쌍극자 자기장은 스핀의 위치에 따라서만 다른 것이 아니고 방향에 따라서도 달라지므로, 스핀들이 회전한다면 각 오비탈이 만드는 초미세 자기장은 방향 의존성이 다르다. 즉 원형이 아닌 오비탈은 항상 비등방적 초미세자기장을 만들게 되며 이를 이용해 오비탈의 종류를 분별해낼 수 있는 것이다. Figure 4의 그래프는 스핀의 방향이 z축에서 y축 그리고 x축을 거쳐 다시 z축으로 돌아갈 때 그래프 밑에 그려진 세가지 오비탈에 대해서 쌍극자 초미세 자기장을 계산해 그린 그림이다⁶. 예상대로 각 오비탈의 초미세 자기장은 스핀의 방향에 따른 의존성이 달라 구분이 가능하다.

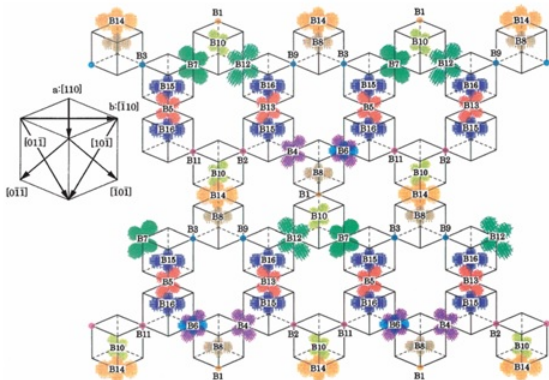


Figure 5. Orbital ordering structure of B-site Fe ions on (111) plane and adjacent to it⁷.

실제 핵자기공명 실험에서는 외부 자기장을 회전시키면서 스핀들이 따라오게 만든다. M. Mizoguchi는 16개 B위치 철신호의 모두의 자기장 방향에 따른 변화를 추적하고 이로부터 각각의 오비탈 상태와 전하 밀도를 추정해냈다⁷. 이 방대한 작업을 그는 1978년부터 2001년까지 단독으로 수행하였다. 그 결과로 Figure 5와 같은 복잡한 오비탈 질서와 Figure 6과 같은 전하 질서를 찾아냈다. Figure 5에는 여러가지 오비탈이 다른 색으로 표시되어 있는데, 적어도 8개

이상의 다른 형태의 오비탈이 존재함을 볼 수 있다. 각 오비탈 마다, 혹은 같은 오비탈이라고 하더라도 각각 다른 전하 밀도를 가짐을 보여주는 것이 Figure 6의 표이다. 이 표는 전하가 +2 또는 +3과 같은 정수 값으로 측정되는 것이 아니고 적어도 0.1 단위로 2부터 3까지 모두 존재함을 보여주고 있다. 이렇게 복잡한 전하밀도분포를 분해해냈다는 것이 경이로울 따름이다.

Charge density	xy	yz/zx
high	B14(a)	
↑		B12(b)
↑		B7(b)
↑	B15(a) B16(a)	B13(a)
↑		B5(a)
↑		B10(a)
$\alpha = 0.5$		B4(b)
↓		B6(b)
↓	B8(a)	
↓	B6(b)	
↓		
low	B11(b)	B3(b) B9(b)
$\alpha = 0$ (Fe^{3+})	B1(a) B2(b)	

Figure 6. Charge density of extra electron (α) of the $Fe^{(3-\alpha)+}$ ion in the wave function⁷. The colors are the same as those in Figure 5.

결론

자철석의 전하와 오비탈 질서에 대한 가장 최근의 연구결과는 2011년에 나온 고에너지 X-선 회절실험인데⁸, 그에 따르면 실제 전하와 오비탈 분포는 핵자기공명으로 얻은 결과보다도 더 복잡하다. 핵자기공명으로 유도해낸 결과는 완벽한 것이 아니었으며 현재 알려진 분포도 앞으로 더 수정될 지도 모른다. 그러나 과거에 핵자기공명이 조금씩 더 진실에 가까운 분포를 보여주었기에 최근의 발전과

미래의 개선을 기대할 수 있었을 것이다. 핵자기공명이 없었으면 자철석의 전하와 오비탈 분포의 규명은 훨씬 더 오랜 시간이 걸렸을 것이며 Verwey 상전이에 대한 이해도 진도가 늦었을 것이다. 이 상전이에 얽힌 현상들은 워낙 복잡해서 연구가 어렵지만 또한 이 물질의 활용성이 워낙 커서 연구를 해야 할 필요성이 크다. 자철석의 스핀 질서는 아직도 충분히 이해가 되고 있지 않으며 전하와 오비탈 질서도 더욱 정밀하게 다듬어지게 될 것이다. 여태까지의 탐구 과정에서 핵자기공명이 한 역할을 생각해보면 미래의 연구과정에서도 핵자기공명이 중요한 역할을 하게 될 것임은 Abragam의 말처럼 의심의 여지가 없다고 사료된다.

감사의 글

이 논고는 한국 연구 재단의 선도연구센터 지원사업 (NRF-2016R1A5A1008184)의 지원으로 작성되었다.

References

1. A. Abragam, "Principles of Nuclear Magnetism", p214, Oxford at the claredon press, 1985
2. E. J. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939)
3. E. L. Boyd, *Bull. Amer. Phys. Soc. Series II* **6**, 159 (1961)
4. T. Mizoguchi and M. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 1310 (1966)
5. P. Novak, H. Stepankova, J. English, J. Kohout, and V. A. M. Brabers, *Phys. Rev. B* **61**, 1256 (2000)
6. J. Shim, Ph. D. thesis, KAIST, 64 (2008)
7. M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2333 (2000)
8. M. Senn, J. Wright, and J. Attfield, *Nature* **481**, 173 (2011)