

## 외부자기장 피스바우어 분광기를 이용한 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ 의 자기적 성질과 결정학적 구조에 관한 연구

강건욱 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉3동 861-1

(2004년 12월 1일 받음, 2004년 12월 15일 최종수정본 받음)

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ )을 직접합성법으로 제조하고, 시료의 조성비에 따른 자기적 성질과 결정학적 구조를 연구하였다. x선 회절실험분석 결과 시료 모두 공간군 Fd3m에 해당하는 입방 스피넬구조를 가졌고, Rh을 치환함에 따라 Li 이온이 팔면체 자리에서 사면체 자리로의 이동이 나타났다. 시료의 격자상수는 Rh을 치환함에 따라 8.3365 Å에서 8.3932 Å로 증가하였다. Néel 온도 이하에서 외부자기장을 가하지 않은 상태에서의 피스바우어 스펙트럼과 외부자기장 (6 T)을 인가한 피스바우어 스펙트럼을 여러 온도에 대하여 취하여 미시적 자성구조를 측정하였다. 외부자기장하의 피스바우어 스펙트럼 분석으로 각 시료의 정확한 면적비를 계산하여 수행한 Debye 온도 분석결과 전체 시료에서 사면체와 팔면체 자리가 비슷한 정도의 결합 세기를 가졌음을 알았다.  $x = 0.75$ 의 경우는 외부자기장하에서 사면체와 팔면체 자리의 초미세 자기장의 부호가 바뀌는 것을 알았고, 이는 Li ion의 자리이동과 일치하는 결과를 보인다. 4.2 K에서 극저온 하에서 6 T를 인가한 외부자기장의 스펙트럼분석으로 전체 시료의 자기적 스핀구조가 collinear spin 모형을 따름을 알 수 있었다.

주제어 : Lithium Ferrites, 외부자기장 피스바우어, Debye 온도, migration

### I. 서 론

Li-ferrite와 각종 전이금속 및 반자성물질이 치환된 Li-ferrite 들이 학문적 측면이나 산업적 응용가능성 때문에 활발히 연구되어지고 있다[1-3]. 특히 Li과 Fe만의 산화물인  $\text{LiFeO}_2$ 와  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 에 대한 연구는 리튬이온전지에의 응용과 기존의 YIG( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )를 활용하는 microwave소자를 대신할 물질로 많은 연구가 이루어지고 있다[4].  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 는 열처리 온도에 따라 팔면체 (B) 자리에 분포하는 양이온이 정렬하는 방식이 달라져 결정학적 구조가 두 가지로 나뉘는데, 1000°C의 고온에서 형성되는 무작위 정렬 구조 (disordered structure)가 있고, 750°C의 저온에서 형성되는 정렬된 구조 (ordered structure)가 있다. 무작위 정렬구조는 Fd3m의 space group에 속하고, 정렬된 구조는 B 자리에 위치하는 원자가 1:3비율로 정렬되면서 대칭성이 감소하여 P4<sub>3</sub>32의 space group에 해당한다[5]. 이러한 구조적 특징이외에  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  물질은 철 이온의 전하상태가 +3가를 가지고 있어서 자기적 초미세 자기장을 연구할 때 철의 스핀상태만을 고려하면 되므로 명확한 정보를 알기 쉽다. 이러한 이유로 Li-Ferrite 계열이 기초 학문 분야에서 많이 연구되어지고 있고, 철 이온 대신 여러 가지 반자성 물질을 치환하여 초미세자기장의 국부적인 근접이온과의 관계, spin flop과 같은 다양형태의 완화효과 등 많은 특성들이 연구되어져 왔다. 하지만,

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 는 Néel온도가 높아 상자성 영역의 자화율 정보를 얻기가 어려우므로 자기적 성질을 연구하는데 단점이 있고[2], 초교환 적분상수의 특이성을 보이기도 한다[3]. 이러한 미시적 자기적 특성을 연구하기 위하여 피스바우어 실험을 많이 행하여지고 있다. 외부자기장을 가하지 않은 피스바우어 스펙트럼은 초미세 자기장의 크기와 전기사중극자 분열치만 결정할 뿐 초미세자기장의 방향과 전기사중극자 분열치의 부호 및 전기장 기울기 텐서의 비대칭 인자는 일반적으로 결정되지 않는다. 하지만 외부자기장을 인가하여 취한 피스바우어 스펙트럼을 분석하게 되면 초미세자기장과 전기사중극자 분열치의 부호와 전기장 기울기 텐서의 비대칭 인자를 완전히 결정할 수 있다. 그리고 diluted spinel system에서 많이 드러나고 있는 경사진 스핀배열에 관한 연구도 외부자기장 피스바우어를 활용하여 많이 연구되어지고 있다[6]. 이에 본 연구에서는 비자성물질인 Rh을 철 이온 대신 치환한  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ 를 제조하여 결정학적 구조의 변화를 규명하고, 외부자기장하에서의 피스바우어 분광법을 이용하여 시료의 미시적 자기성질을 밝히며 SQUID magnetometer를 이용한 거시 자기적 특성과 함께 전체적인 자기적 성질을 연구한다.

### III. 실험방법

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ 는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.999%),  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (99.95%)와  $^{57}\text{Fe}$  enriched  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.999%) 분말을 사용하여 직접 합성법으로 만들었다. 각 분말의 습기를 제거

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

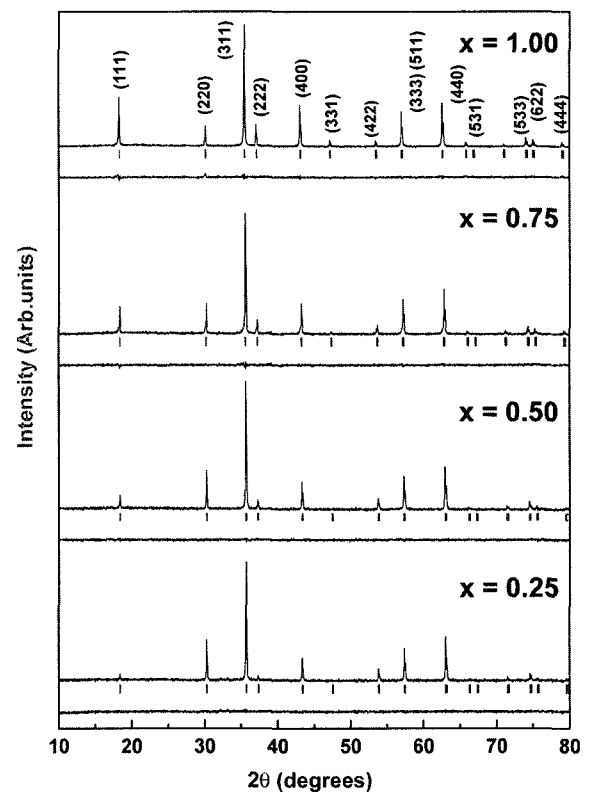
**Table 1.** Structural parameters, bonding angles and bonding lengths for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  at room temperature ( Space group :  $\text{Fd}3\text{m}$  ).

$x$		0.25	0.50	0.75	1.00
Lattice Parameters	$a_0$ (Å)	8.3365	8.3466	8.3661	8.3661
	Anion displacement	$u$ (Å)	0.2541	0.2548	0.2538
Bond Lengths(degree)	Fe(A)-O	1.8644	1.8760	1.8661	1.8886
	Fe(B)-O	2.0504	2.0476	2.0604	2.0579
Bond Angles(degree)	O-Fe(A)-O	109.5	109.5	109.5	109.5
		180.0	180.0	180.0	180.0
	O-Fe(B)-O	88.1	87.8	88.2	87.7
		91.9	92.2	91.8	92.3
	Fe(A)-O-Fe(B)	123.9	123.7	124.0	123.6
	Fe(A)-O-Fe(B)	91.9	92.2	91.7	92.3

하기 위하여 350°C에서 2시간 동안 가열하였고, 적정 당량비로 정확히 섞어 마노에 곱게 갈았다. 이때, 피스바우어 측정을 용이하게 하기 위해  $^{57}\text{Fe}$ 을 전체 금속시료의 3 at. %가 되도록 첨가하였다. 준비된 시료를 700°C에서 12시간 소결하고 그 후 950°C에서 24시간 동안 1차 열처리한 후 물속에서 급냉하였다. 1차 열처리한 시료에 균질성을 좋게 하기 위하여 마노에 곱게 간 후 수압기를 사용하여 6000 N/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 알약 모양으로 만들었다. 이 시료를 1차 열처리 때와 마찬가지로 950°C에서 24시간 열처리한 후 급냉하였다. 시료를 분말로 곱게 갈아 X-선 회절도를 MacScience 회사의 MO3X -HF 모델을 사용하여 취하였다. 실험에 사용된 피스바우어 분광계는 Rh 금속에 확산시킨 25 mCi  $^{57}\text{Co}$ 를 사용한 전기역학적인 등가속도형 분광계이다. 시료는 질화보론(BN)분말과 섞어 두개의 얇은 BN판 사이에 끼운 후 측정하였다. 두께효과에 의한 흡수율의 포화를 막기 위해 유효두께가 1.5가 되도록 시료와 BN을 섞고, 0.2 mm 정도가 되도록 압축하여 실험하였다. 외부자기장 피스바우어 실험은 7 T까지 자기장을 형성시킬 수 있는 초전도 솔레노이드 magnet을 장착한 Cryo Industries사의 dewar를 이용하여 액체 헬륨온도에서 상온까지 6 T의 자기장을 가한 상태에서 피스바우어 스펙트럼을 측정하였다. 초전도 솔레노이드에 의해 형성된 외부자기장은 감마선의 진행방향과 나란한 방향이 된다. 자회측정은 Quantum Design사의 SQUID magnetometer인 MPMS7 모델을 이용하여 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) 시료에 대한 상온에서 x-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 x-선 회절도는 전형적인 입방스피넬구조에 해당하는 회절패턴을 보이고 있다.  $\text{Li}^+$  이온과  $\text{Rh}^{3+}$ 이온의 경우  $\text{Fe}^{3+}$ 이온보다 강한 팔면체자리 선호도에 따라  $x = 0.50$  까지는  $\text{Li}^+$  이온이 팔면



**Fig. 1.** X-ray patterns for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ).

체자리에만 차지하고 있으나,  $x = 0.75$  이상에서는 Rh의 치환량이 많아짐에 따라  $\text{Li}^+$ 의 사면체자리로의 이동이 일어난다. 이는 (111)밀러지수에 해당하는 회절강도의 입방스피넬 구조의 주회절선인 (311) 회절선에 대한 비  $I(111)/I(311)$ 의 변화로부터 알 수 있다[7]. 이와 같은 양이온의 이동에 따른 격자의 뒤틀림이나 음이온인 산소이온과 각 자리에 분포하고 있는 Li, Fe, Rh과의 결합길이와 결합각도등 격자의 자세한 정보를 알아보기 위해 Rietveld 분석방법을 이용하는 Fullprof 프로그램을 이용하여 분석하였다[8]. 그에 대한 분석결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1을 보면 Rh이 치

환되어짐에 따라 격자상수가 점차 증가함을 보이고 있다. 이는 팔면체 자리에서  $\text{Rh}^{3+}$ 의 이온반경 (0.802 Å)이  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온반경 (0.785 Å)보다 크기 때문이다[9].  $x=0.75$  이상에서 격자상수가 좀더 크게 증가하는데 이는 위에서 제시한 것처럼  $\text{Rh}$ 의 치환량이 0.75 이상에서  $\text{Li}^+$ 이온의 자리이동으로 해석되어진다. 음이온인 산소의 위치는 공간군이  $\text{Fd}\bar{3}m$ 인 스피넬구조의 원점에 따라 두가지로 나뉘는데 원점을 (1/8, 1/8, 1/8)로 사용하는 경우  $u=0.25$  값을 가지게 된다. Table 1에 정리된  $u$ 값의 변화를 보면  $\text{Rh}$ 의 농도에 따른 산소의 이동이 전체적으로 나타났고, 이는 팔면체 자리가 격자의 [111] 대각 방향으로 trigonal 축을 가지는 trigonal symmetry를 가지도록 함을 볼 수 있으나 전체적인 입방스피넬구조의 대칭성 변화는 나타나지 않았다. 사면체 자리는 정확히 입방대칭성을 나타내는 구조임을 알 수 있었다.

시료의 미세적 자성구조를 알아보기 위하여 피스바우어 실험을 Néel 온도 아래에서 여러 온도구간에서 피스바우어 스펙트럼을 취하였다. 외부자기장을 인가하지 않은 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었고, 6 T의 외부자기장하에서 취한 피스바우어 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 외부자기장을 가하지 않았을 때는 두개의 부궤자에 해당하는 스펙트럼

이 겹쳐져 나타나 각 이온의 양이온 분포에 따른 초미세자기장의 변화를 볼 수 없지만, Fig. 3에 보듯이 6 T의 외부자기장을 인가하였을 때는 두 부궤자에 해당하는 부스펙트럼들이 확연하게 갈라졌고,  $x=0.75$  이상에서 스펙트럼의 선폭이 증가함을 볼 수 있는데 이는 결정구조분석에서 예상한  $\text{Li}^+$ 이온의 사면체 자리 이동에 따라 사면체와 팔면체 자리에 존재하는  $\text{Fe}$ 이온 주위의 양이온 분포로 기인한 현상이다. 4.2 K에서 취한 피스바우어 스펙트럼의 분석 매개변수를 Table 2에 정리하였다. 전반적으로 외부자기장을 인가하였을 때, 외부자기장의 크기 (6 T)만큼 초미세자기장의 크기가 변하였고,  $x=0.75$ 를 제외한 모든 시료는 팔면체 자리가 외부자기장 방향과 반대 방향 자기구조를 가지고 반강자성 초교환 상호작용에 의해 사면체 자리는 같은 방향을 가진다.  $x=0.75$ 의 경우는 이와 반대로 팔면체 자리가 외부자기장과 같은 방향을 가지는데, 이는  $\text{Li}$ 이온의 이동에 따라 사면체 자리의 자성이온의 농도가 팔면체 자리보다 큰 결과이다. 이와 같이 증감한 외부자기장의 크기만큼 가감하면 외부자기장을 인가하지 않았을 때의 초미세자기장과 일치함을 볼 수 있다. 따라서 외부자기장을 가하지 않은 스펙트럼에서 바깥쪽 부스펙트럼이 팔면체 자리에 해당하며, 안쪽 부스펙트럼이 사면체 자리에 해

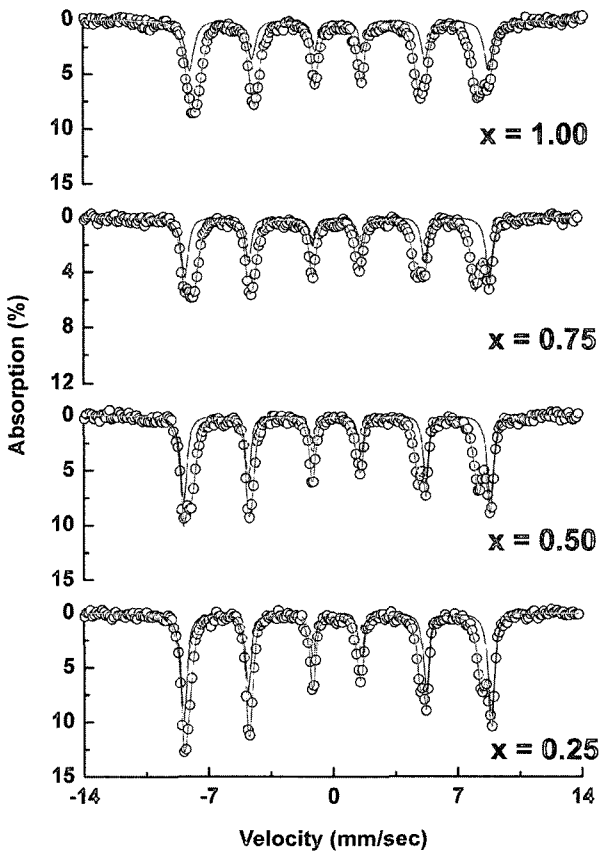


Fig. 2. Mössbauer spectra for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  without external field at 4.2 K.

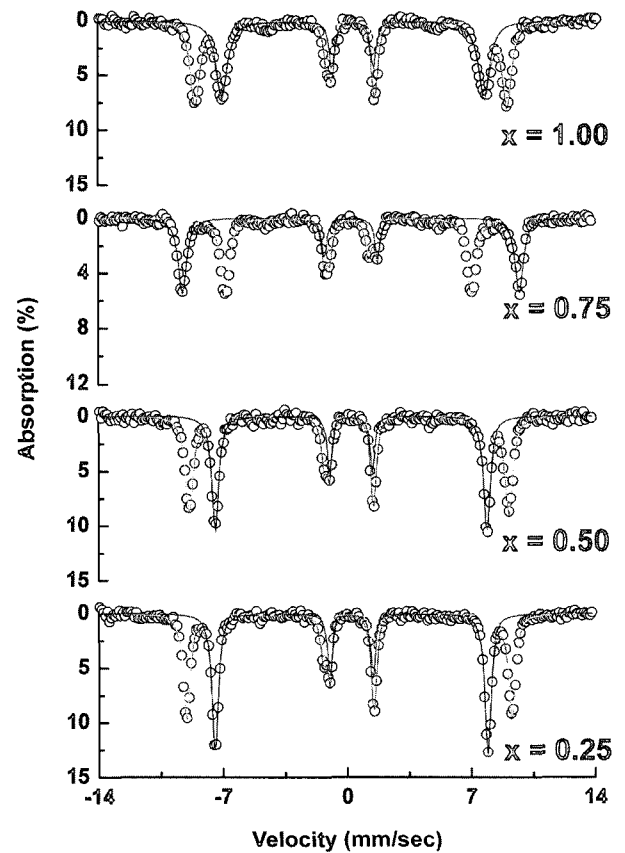
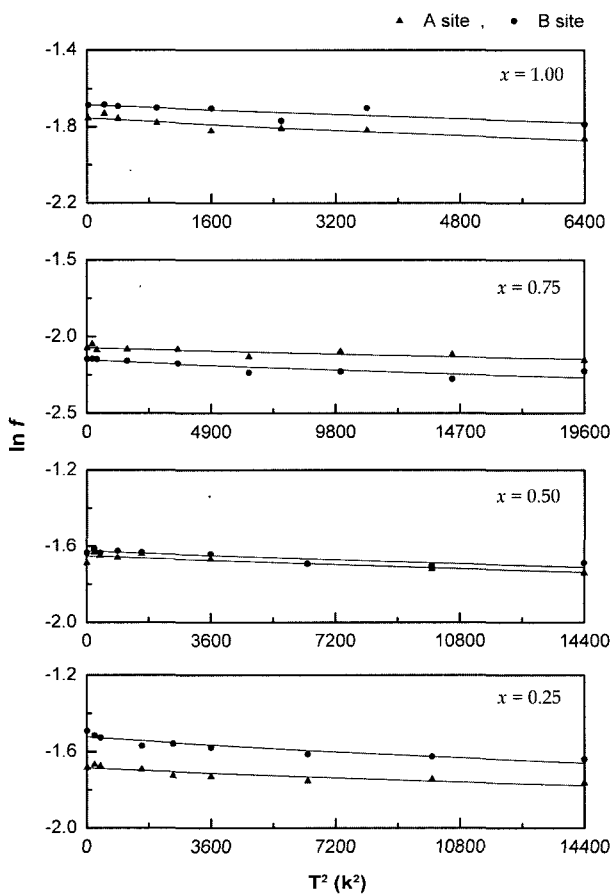


Fig. 3. Mössbauer spectra for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  under 6 T at 4.2 K.

**Table 2.** Mössbauer parameters at 4.2 K for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( A: tetrahedral site, B: octahedral site,  $H_{ext}$ : applied field,  $H$ : hyperfine field,  $\Delta E_q$ : quadrupole splitting,  $\delta$ : isomer shift ).

x	$H_{ext}$	$H(A)$ (T)	$H(B)$ (T)	$\Delta E_q(A)$ (mm/s)	$\Delta E_q(B)$ (mm/s)	$\delta(A)$ (mm/s)	$\delta(B)$ (mm/s)	$I_B/I_A$
0.25	6T	57.1	47.8	0.00	0.00	0.10	0.22	1.21
	0T	51.3	53.7	-0.01	0.01	0.10	0.24	
0.50	6T	56.1	47.7	-0.01	0.00	0.12	0.22	1.06
	0T	50.1	53.5	0.00	0.01	0.10	0.22	
0.75	6T	43.1	58.3	-0.01	-0.00	0.12	0.23	0.92
	0T	49.2	53.1	-0.00	0.02	0.12	0.24	
1.00	6T	53.8	45.1	-0.01	0.01	0.14	0.23	0.93
	0T	48.2	51.4	-0.01	0.02	0.14	0.22	



**Fig. 4.** Natural logarithm of absorption area as a function of  $T^2$  for  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$

당함을 알 수 있다.

상온에서의 사면체와 팔면체 부격자의 이성질체 이동치값은 금속철에 대하여 각각 0.14~0.18 mm/s, 0.20~0.29 mm/s으로 나타났는데 이는 Fe이온이 +3가의 이온상태에 있음 보여주고 있다[10]. Table 2의 전기사중극자 분열치 값은 모든 시료의 각 부격자에서 0의 값을 가지는데, trigonal symmetry를 가지는 팔면체 자리에서도 전기사중극자가 0의 값을 가지

는 이유는 초미세자기장의 방향과 전기장기울기의 주축방향이 분말 시료에서는 임의의 방향으로 취하고, 또한 Table 1에 나타나있듯이 팔면체 자리의 뒤틀림 정도가 입방대칭성을 깨뜨릴 정도로 크지 않기 때문이다. 외부자기장하의 스펙트럼으로부터 구한 두 부격자의 공명흡수선의 정확한 면적의 온도 의존성으로부터 되튐 없는 확률분포 함수값을 이용하여 Debye 온도를 구하였다. 되튐 없는 확률은 공명흡수선의 면적에 비례하므로  $\ln f = \ln A + \text{상수}$ 로 나타낼 수 있고, 이를 최소자승법을 최적화하여 각 부격자의 Debye 온도를 구할 수 있었다. Fig. 4에 결과 그래프를 나타내었다. 각 조성비에 따라 사면체 자리의 Debye 온도는 309, 315, 370, 217 K 이었고, 팔면체 자리의 경우 263, 310, 306, 237 K 임을 알았다. 이 값들과 Fig. 4에 보듯이 두 부격자의 Debye 온도 그래프가 높은 온도까지 그대로 유지됨을 보아 각 부격자의 원자간 결합세기가 비슷하게 유지되어짐을 볼 수 있다. 외부자기장을 가하지 않은 피스바우어 스펙트럼을 통하여 Néel 온도를 결정하였고,  $x=0.25$ 의 경우 760 K이고, Rh의 함량이 증가함에 따라 감소하여 각각 690, 590, 440 K임을 알았다. SQUID 자화측정기를 이용하여 액체헬륨온도에서 자화율을 측정하여 구한 단위 분자당 자기모멘트는 각 시료의 경우 1.41, 0.44, 0.23, 0.31  $\mu_B$ 이었으며, 이는 평행한 자기구조를 가지는 Néel 모형에 의해 계산된 값과 잘 일치한다. 또한 평행한 자기 모형일 경우 외부자기장을 가할 경우  $\Delta m = 0$ 에 해당하는 두 번째와 다섯 번째의 공명흡수선이 없어지는데 이와 일치하는 결과이다.

#### IV. 결 론

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ )을 직접합성법으로 제조하여 조성비에 따른 외부자기장을 이용하여 시료의 미시 자기적 성질과 결정학적 구조를 연구하였다. x선 회절 실험분석 결과 시료 모두 공간군 Fd3m에 해당하는 입방 스피넬구조를 가졌고, Rh을 치환함에 따라 Li 이온이 팔면체

자리에서 사면체 자리로의 이동이 나타났다. 시료의 격자상수는 Rh을 치환함에 따라 8.3365 Å에서 8.3932 Å으로 증가하였다. 격자상수가 커짐에 따라  $\mu$ 값의 변화와 팔면체자리의 산소원자들의 양이온과의 결합각도 크게 변하지 않아 전반적으로 입방 대칭성을 나타내었다. 4.2 K에서 외부자기장하의 뫼스바우어 스펙트럼분석으로  $x = 0.75$  이상에서 Li이온의 이동을 확인하였고,  $x = 0.75$ 의 경우 외부자기장하에서 사면체와 팔면체 자리의 초미세 자기장의 부호가 바뀌는 것을 알았다. SQUID의 포화자화값의 측정과 비교하여 전체 시료가 collinear Neel 모형에 의한 자기 구조를 가짐을 알았다. 각 시료의 정확한 면적비 계산으로 Debye 온도를 분석결과 전체 시료에서 사면체와 팔면체 자리가 비슷한 정도의 결합세기를 가졌음을 알았다. Néel온도는  $x = 0.25$ 의 경우 760 K이고, Rh의 함량이 증가함에 따라 각각 690, 590, 440 K로 감소하였다.

### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단(KRF-2002-070-C00037)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- [1] Z. C. Xu, J. Appl. Phys. **93**, 4726 (2003).
- [2] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, Phys. Review **B19**, 499(1979).
- [3] H. N. Oak, K. S. Baek, and Kyung Soo Yu, J. Phys. : Condens. Matter **10**, 1131(1998).
- [4] S. Y. An, and C. S. Kim, Journal of The Korean Magnetics Society **14**, 71 (2004).
- [5] P. B. Braun, Nature **170**(4539), 1123 (1952).
- [6] D. H. An, K. U. Kang, B. G. Lee, J. B. Lim, S. U. Jang, K. S. Baek and H. N. Oak, J. Phys. Chem. Solids **64**, 2351 (2003).
- [7] E. Wolska, P. Piszora, K. Stempin, C. R. A. Catlow, Journal of Alloys and Compounds **286**, 203 (1999).
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, (Toulouse, France 1990), p127.
- [9] E. P. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials, Vol 3*, (North-Holland, 1982), p195.
- [10] S. W. Lee, S. Y. An, S. R. Yoon, I. Shim and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **254-255**, 565 (2003).

## Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ by Using Applied Field Mössbauer Spectrometer

Kun Uk Kang and Chul Sung Kim\*

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

(Received 1 December 2004, in final form 15 December 2004)

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) has been prepared by solid state reaction. Crystallographic and magnetic properties were investigated by Mössbauer spectroscopy, SQUID magnetometry, and x-ray diffraction. The crystal structure is found to be a cubic spinel structure with space group  $\text{Fd}3\text{m}$  for all the samples. The lattice constant  $a_0$  increases from 8.3365 Å to 8.3932 Å with increasing Rh concentration  $x$ . The migration of Li ion has been confirmed by x-ray patterns and the results of applied field Mössbauer analysis. The temperature dependence of the absorption area of each site was analyzed with the Debye model for the recoil-free fraction. The Debye temperature for the octahedral sites is almost as large as for the tetrahedral sites, thereby suggesting similar inter-atomic binding forces for the octahedral and the tetrahedral sites. The saturated magnetic moment and the Mössbauer spectra taken at 4.2 K under the applied field (6 T) show that the spin structure of  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  is compatible with the collinear Neel Model.

**Key words** : Lithium Ferrites, Applied field Mossbauer, Debye temperature, migration