

α -Fe₂O₃ 나노 입자에서 Spin-Flop에 관한 연구

서정철* · 박철진 · 최정완

원광대학교 자연과학대학 자연과학부, 익산, 570-749

S. H. Gee · Y. K. Hong

Magnetic and Electronic Materials Lab., Department of Material Science and Engineering,
University of Idaho, Moscow, ID 83844

(2004년 8월 30일 받음, 2004년 10월 13일 최종수정본 받음)

α -Fe₂O₃ 나노 입자를 균일한 크기로 제조하여 Morin 전이 온도(T_M)를 전 후로 스핀의 변화에 관하여 연구하였다. X-선 회절 분석과 입도분포 측정을 통하여 입자는 80 nm 정도의 매우 균일한 크기 분포를 하고 있음을 확인하였다. Mössbauer 분광기를 통하여 4.2 K에서부터 실내온도까지 여러 온도 범위에 걸쳐 측정한 결과 입자의 크기에 따라 T_M 온도가 변화되었고 스핀의 상태 역시 달라졌다. T_M 은 b_{ulk} 상태에서 265 K의 값을 가지고 있으나 입자의 크기가 작아질수록 낮아지고, 임계 크기 이하에서는 전이가 전혀 일어나지 않는다. 80 nm 크기의 입자에서, 스핀의 방향은 T_M 이상의 온도에서는 정상적으로 hexagonal 구조의 c 축에 90°를 이루고 있으나 T_M 이하의 온도에서는 c 축에 나란하지 않고 일정한 각(28°~29°)을 유지하는데, 이 방향은 rhombohedral 구조의 [110]에 해당하는 것으로 지금까지 알려진 0°와 90° 사이의 스핀 전이와는 다른 모습을 보여주고 있다.

주제어 : α -Fe₂O₃ 나노입자, 입도 분포, Mössbauer, 스핀 방향, Morin 전이

I. 서 론

지금까지 α -Fe₂O₃에 관한 오랫동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 자기적 성질에서 다른 물질에서는 보지 못한 스핀 전이 현상이 존재하여 현재까지 이에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[1-3]. 근래 나노 크기의 입자에 관한 연구가 많이 진행되고 있는데 특히 입자의 크기에 따른 전이온도 T_M 값이 크게 차이를 보이고 있어 많은 관심을 나타내고 있다. b_{ulk} 상태에서 T_M 은 대략 263~265K로 알려져 있는데 입자의 크기가 500 nm 정도로 작아지면서 점차 낮아지게 되며 입자의 크기가 15 nm 이하에서는 전혀 전이가 일어나지 않고 있음을 발견하였다[4]. 그러나 지금까지 이러한 연구에서 문제점은 입자의 제조 과정에서 불순물이 존재 가능하고 이들이 스핀 상태에 영향을 주는 것과, 입자 크기가 균일하지 못하여 정확한 측정값을 얻을 수 없어 본래의 특성을 정확히 판단하기가 어렵다는 것이다.

본 연구에서는 입자의 크기가 80 nm 정도의 매우 균일한 α -Fe₂O₃ 물질을 불순물이 제거된 상태로 제조하여 x-선 회절기, 전자현미경, 입도 분석기 등을 이용하여 입자가 형성된 상태를 파악하였다. 또한 Mössbauer 분광기로 여러 온도에서 스펙트럼을 측정하여 온도에 따른 초미세자기장, 전기사

중극자 분열 값 등을 구하고 이를 분석하여 육면체 구조의 c 축에 대한 스핀 방향을 구함으로써 T_M 을 전 후로 스핀의 상태를 정확하게 분석하였다.

III. 실험방법

α -Fe₂O₃를 제조하는 방법으로 Fe 이온이 포함된 산을 가수분해하여 제조하였다. 우선 HCl 0.02 mol을 이온이 제거된 증류수에 넣고 열을 가하여 끓인 후 98°C가 유지되도록 한다. 여기에 FeCl₃·6H₂O를 서서히 저으면서 넣고 48 시간동안 같은 상태를 유지시킨 후 원심분리기로 침전물을 분리하여 증류수로 씻는다. 마지막으로 오븐에서 6 시간 동안 80°C로 건조시켜서 균일한 크기의 입자를 제조하였다.

Mössbauer spectroscopy는 전기 역학적 sine wave 형을 사용하였고, 감마선 source로는 Rh금속에 확산시킨 ⁵⁷Co 동위원소에서 나오는 14.4 keV 단일 선을 이용하였다. 감마선의 측정에는 Xe가스에 소량의 CO₂ 담금질 기체가 들어있는 비례 계수기에 1800 V를 걸어 사용하였다.

시료는 Benzophenon powder와 균일하게 섞은 후 Cu ring 사이에 압착하여 단위 cm² 당 ⁵⁷Fe의 량이 0.2 mg이 되도록 두께를 균일하게 하였고, 저온 유지를 위해 액체 헬륨과 액체 질소를 사용하였으며 온도 조절은 열을 가하여 ±0.05°C의 범위내의 안정도를 유지하며 측정하였다.

*Tel: (063) 850-6195, E-mail: jcsur@wonkwang.ac.kr

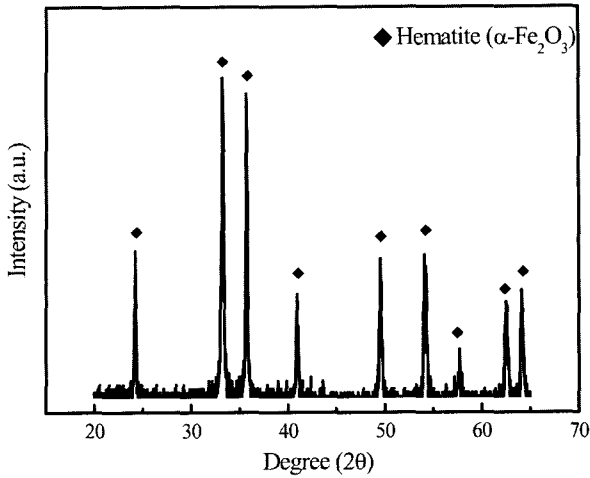


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles at room temperature.

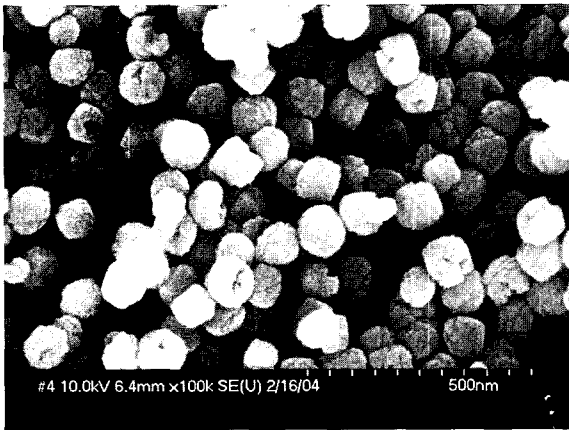


Fig. 2. SEM image $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

III. 결과 및 논의

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 시료에 대하여 상온에서 취한 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과 Croudums symmetry(R3c)를 갖는 hematite 임이 확인되었고 그 외의 성분에 의한 회절선은 나타나지 않았다. 입자의 형태와 크기를 명확하게 확인하기 위하여 field emission 전자현미경(SEM)으로 10만 배 확대하여 Fig. 2에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 대략 80 nm 정도이며 크기가 매우 균일한 구형의 모양을 하고 있음을 알 수 있다. 전반적인 입자의 크기를 입도 분석기로 측정된 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 여기에서도 입자는 SEM과 비슷하게 크기가 평균 74.1 nm를 중심으로 34.6 nm의 반폭치를 나타내고 있는데 대단히 균일한 상태임을 알 수 있다.

Fig. 4는 Mössbauer spectrum을 온도별로 나타낸 것으로 모든 온도에서 단일의 sextet를 가지고 있으며 다른 구조의

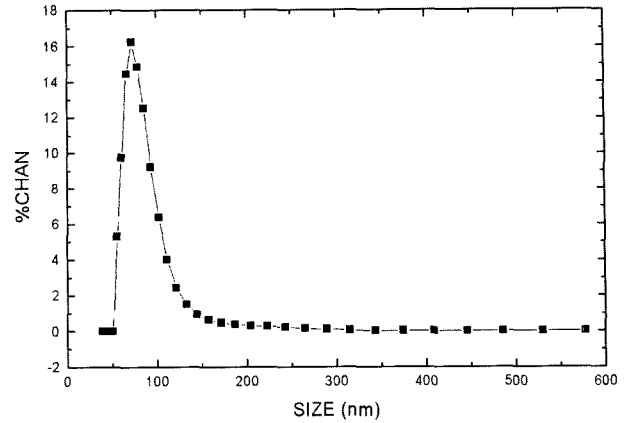


Fig. 3. Particle size distribution of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

Table 1. Mössbauer parameter of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle

Temperature (K)	Hyperfine field (kOe)	Quadrupole splitting (mm/s)	Isomer shift (mm/s)
4.2	539.4	0.267	0.345
20	538.8	0.272	0.344
40	538.4	0.281	0.337
77	535.6	0.267	0.352
100	533.9	0.272	0.354
150	531.8	0.271	0.351
200	528.3	0.238	0.351
210	525.8	0.125	0.359
220	522.7	-0.019	0.359
230	520.0	-0.150	0.366
240	518.9	-0.204	0.357
260	517.0	-0.205	0.362
270	516.1	-0.219	0.363
300	507.0	-0.239	0.362

spectrum은 보이지 않고 있다. 가장 저온인 4.2 K에서와 실온에서의 모습은 거의 비슷한 상태이나 정말하게 분석해보면 1-2선 간의 간격과 4-5선 간의 간격이 다를 수 있다[5]. 이 값이 전기사중극 분열을 나타내는 것으로 스핀의 방향을 유추하는데 결정적인 역할을 한다. Spectrum을 분석한 결과를 Table 1에 정리하였다.

초미세자기장의 세기는 온도 증가에 따라 감소하는데 그 변화를 Fig. 5에서 보여주고 있다. 그림에서 200 K와 240 K 사이의 감소 추세가 상당히 다른 것을 알 수 있는데 이러한 현상은 주로 결정구조나 자기구조의 변화에 의해서 가능하므로 220 K 근방에서 Morin 전이가 일어나고 있는 것으로 유추할 수 있다[6]. 그러나 b_{eff} 나 보통의 입자상태에서 265 K의 전이온도를 갖는 것과 비교하면 상당히 낮은 상태이다.

이성질체 이동값은 0.345~0.362 mm/s의 값을 가지고 있어

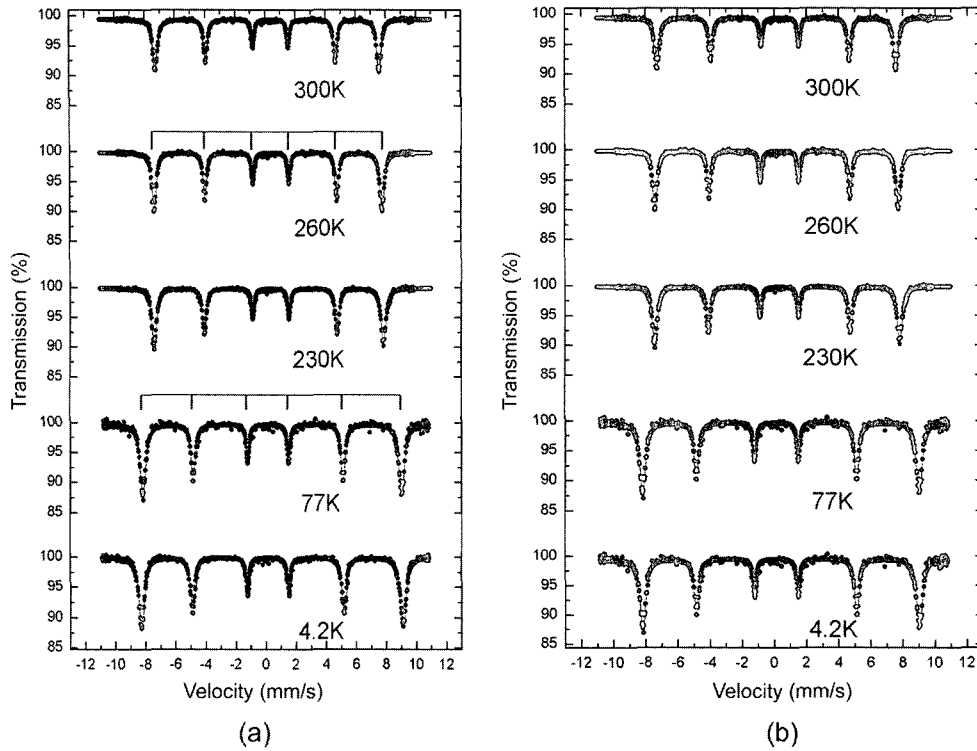


Fig. 4. Mössbauer spectra of α -Fe₂O₃ nanoparticles : (a) below the room temperature. (b) near the Morin transition temperature.

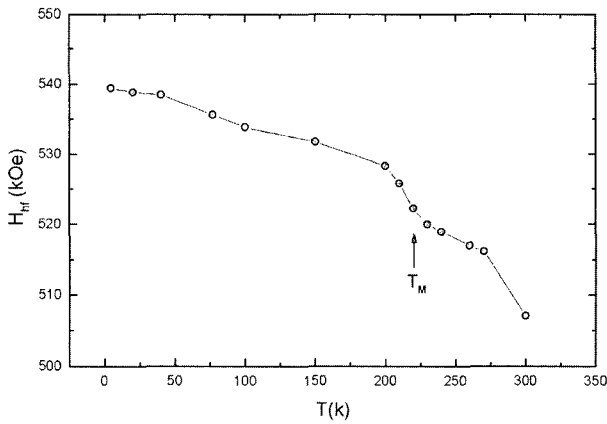


Fig. 5. Hyperfine field of α -Fe₂O₃ nanoparticles at various temperatures.

이온상태가 Fe³⁺임을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 Mössbauer 장치는 소스의 온도가 시료와 함께 변화하도록 되어 있어 일반적인 값(온도에 따라 감소하는)과는 차이를 보이고 있다.

전기사중극자 분열의 온도에 따른 변화로부터 역시 Morin 변환을 확인할 수 있는데 전기사중극자 상호작용의 세기가 자기이중극자 상호작용에 비하여 크기가 매우 작을 때 에너지 준위의 변화를 나타내는 관계식은 초미세자기장과 전기장 기울기의 주축(여기서는 육면체구조의 c축) 방향 사이의 각을 라 할 때

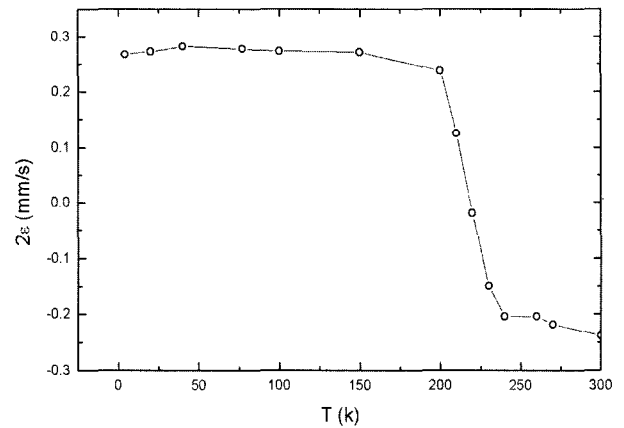


Fig. 6. Quadrupole splitting of α -Fe₂O₃ nanoparticles at various temperatures.

$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1)$$

로 나타낼 수 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 전기사중극자 이동값 $\frac{1}{2}e^2 q Q$ 는 실온에서 0.42–0.44 mm/s인 것으로 보고 되어있는데[8] 전기사중극자 모멘트의 크기는 0.283 b 정도이고 전기장 기울기 q 역시 결정의 크기가 변화하지 않는 한 크게 달라지지 않을 것으로 본다. 따라서 Mössbauer spectra에서 전기사중극자 분열 값이 온도에 따라 크게 변화

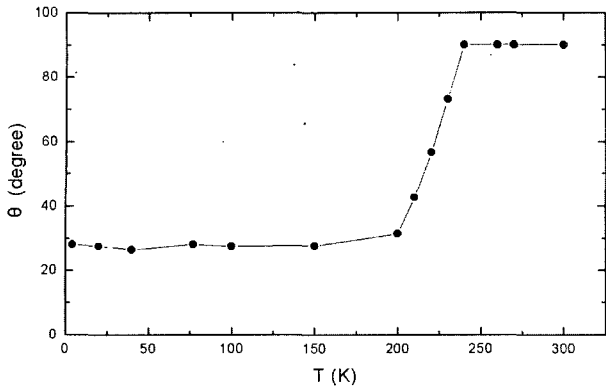


Fig. 7. Spin direction of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles at various temperatures.

하면 (1)식으로부터 그 원인은 θ 의 값이 변화되기 때문으로 볼 수 있다[7]. Fig. 6은 전기사중극자 분열값을 온도별로 나타낸 것으로 220 K를 전후로 급격하게 변하고 있는데 이 온도 근방에서 Morin 전이 일어나고 있음을 확인할 수 있다

Fig. 7는 전기사중극자 분열 값을 (1)식에 넣어 구한 θ 를 온도별로 나타낸 것이다. Morin 전이 온도 이상에서 스핀의 방향은 결정의 c 축에 수직으로 놓여 있다가 전이 온도 이하에서는 c 축과 28°근방의 각을 이루며 4.2 K에 이르기 까지 거의 큰 변화 없이 유지되고 있다. 이러한 결과는 그동안 bulk 상

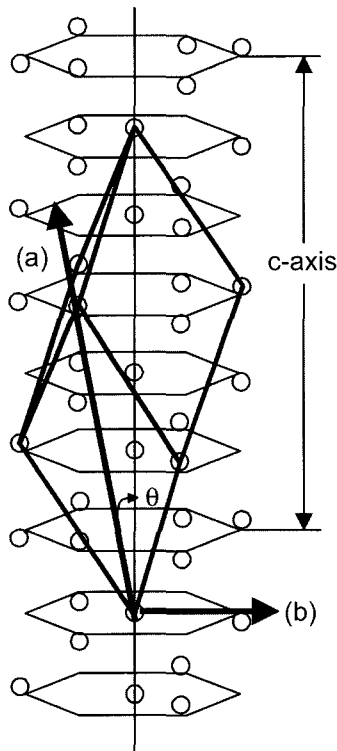


Fig. 8. Atomic arrangement of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at low temperature. The circles represent Fe^{3+} position on hexagonal structure.

태에서 스핀의 방향이 c 축과 0°를 유지한다고 발표된 것과는 큰 차이를 보이고 있다. Morin 전이 온도 이하에서 28°근방을 유지하는가에 대한 해석을 다음과 같이 유추할 수 있다.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조는 Fig. 7과 같이 Croudums symmetry (R3c)를 갖고 있으며 구체적으로는 Fe 이온이 육방구조의 기저면 (hexagonal basal plane)에 위치하고 있고 산소 이온이 이들 사이의 육방밀집 (hcp) 층에 놓여있다[8]. 이러한 구조를 다른 면에서 보면 Fig. 8에서 실선으로 그려진 대로 c 축 상에 양 모서리를 이루는 rhombohedral 구조로 볼 수 있다. 육방구조를 갖는 자성물질의 자기용이 축은 대개 c 축을 따라서 또는 c 축 면에 위치하고 일부에서 그 중간의 방향을 가지게 된다. 일반적으로 bulk 상태의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자에서도 Morin 전이 온도 전 후로 이러한 방향을 고수하고 있다. 한편 rhombohedral 구조에서는 자화용이 축을 [100], [110] 또는 [111]로 유추할 수 있다. 이 경우 [111] 방향은 육방구조의 c 축에 해당하므로 명확히 자화용이 축 중 하나라고 단정할 수 있다. 나머지 [100] 방향과 [110] 방향은 격자상수 값을 $a = 5.038 \text{ \AA} = 13.772 \text{ \AA}$ 로 할 경우 c 축과 각각 47.66°, 28.75°를 이루게 된다. Fig. 6에서 Morin 전이 이하의 온도에서 θ 값이 대략 28.75°와 일치하고 있다. 물론 θ 값이 28.75°와 일치한다고 하여 모두가 [110] 방향이 되는 것은 아니지만 자화용이 축이 아닌 방향으로 스핀 상태가 유지될 가능성은 크지 않을 것으로 본다. 따라서 본 연구에서 측정된 결과로는 Morin 이하의 온도에서 스핀의 방향은 rhombohedral 구조의 [110]으로 단정 지을 수 있겠다.

결정 자기이방성은 주로 스핀-궤도 결합에 영향을 받는데 궤도-격자 사이에서도 강한 결합력이 작용하고 있다. 따라서 스핀의 방향이 격자 방향과 밀접한 관계를 유지하게 된다. 자기이방성의 세기는 자기이방성 상수 K_1 과 K_2 에 의해 결정되는데 원자의 밀집도가 큰 방향이 [111], [110], [100] 등이 된다. Rhombohedral 구조에서 자기이방성에너지는 상수 K_1 과 K_2 로 다음과 같이 주어진다[9].

$$F_U = \frac{K_1}{2}(\cos^2 \theta_2) - \frac{K_2}{2}(\cos^4 \theta_1 + \cos^4 \theta_2) \quad (2)$$

여기서 θ_1 과 θ_2 는 부격자 스핀과 [111] 사이의 각이다. 상수 K_1 과 K_2 는 고정된 값이 아니라 온도나 입자의 크기 등에 따라 변할 수 있다. Morin 전이 역시 K_1 과 K_2 의 값이 온도에 따라 달라지면서 일어나는 현상으로 설명하고 있다. 따라서 입자의 크기에 따라 Morin 전이 온도가 달라진다는 것은 K_1 과 K_2 값이 입자의 크기에 상당히 영향을 받고 있음을 의미한다. 즉 입자의 크기가 작아지면 K_1 과 K_2 의 값이 변화되고 그 영향으로 Morin 전이 온도가 낮아지거나 전혀 전이가 일어나지 않게 된다. 그러므로 전이가 전혀 일어나지 않는 크

기에 거의 접근하는 80 nm 정도의 입자에서는 그 중간방향인 [110] 방향으로 스핀이 유지되는 것이 충분히 가능하다.

이와 같은 전이 현상에 관하여 그 주된 원인이 입자의 크기임을 확인하기 위하여 본 시료를 800°C로 3시간 열처리하여 입자를 b_{ulk} 에 가까운 크기로 증가시킨 후 Mössbauer 분광기로 측정한 결과 상온에서는 -0.218 mm/s로 열처리 전의 -0.239 mm/s와 크게 다를 바가 없었으나 77K에서는 0.362 mm/s로 Table 1에서의 0.277 mm/s와는 큰 차이를 보였다. 따라서 Morin 전이가 기존의 b_{ulk} 상태와 크게 다른 주된 원인이 입자의 크기임을 알 수 있다.

IV. 결 론

α -Fe₂O₃ 나노 입자를 크기가 80 nm 근방으로 균일하게 분포된 상태로 제조하여 Morin 전이 온도(T_M)를 전 후로 스핀의 변화에 관하여 연구하였다. X-선 분석 결과 Croudums symmetry(R3c)를 갖는 hematite 임이 확인되었고 입자의 크기는 대략 80 nm 정도이며 크기가 매우 균일한 구형의 모양을 가지고 있었고 입도 분석결과 크기가 평균 74.1 nm를 중심으로 34.6 nm의 반폭치를 나타내고 있다.

Mössbauer 분광기를 통하여 4.2 K에서부터 실내온도까지 여러 온도 범위에 걸쳐 측정한 결과 T_M 온도가 b_{ulk} 상태보다 45 K 정도 낮아지고 스핀의 방향 역시 달라짐을 확인하였다. T_M 근방에서 초미세자기장의 온도변화 추세가 급격히 바뀌었고 전기시중극자 분열값 역시 크게 변화하였다. 전기시중

극자 분열값으로 부터 스핀의 방향을 분석한 결과 T_M 이상에서는 정상적으로 hexagonal 구조의 c 축에 90도를 이루고 있으나 T_M 이하의 온도에서는 c 축에 나란하지 않고 일정한 각(28°~29°)을 유지하면서 존재하는데 이는 rhombohedral 구조의 [110] 방향에 해당한다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 원광대학교 교비지원에 의해 연구됨.

참 고 문 헌

- [1] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Suber, and E. Agostinelli, Phys. Rev. B **68**, 212408 (2003).
- [2] J. M. D. Coey, Iron in soils and clay minerals, D. Reidel Publ. Co., (1988), pp. 397-466.
- [3] E. Van San, E. De Grave, R. E. Vandenberghe, J. Magn. Mater. **269**, 54 (2004).
- [4] N. Amin and S. Aaraj, Phys. Rev. B **35**, 4810 (1987)
- [5] 옥항남, *피스카우어 분광학*, 민음사 (1996) pp. 68-77.
- [6] B. Böck, *The Iron Oxides*, VCH Publ. New York, (1996) pp. 120-121.
- [7] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism*, World Scientific Publ. Co., Singapore, (1994) pp. 126-127.
- [8] A. H. Morrish, *Canted Antiferromagnetism*, World Scientific Publ. Co., Singapore, (1994) pp. 15-16.
- [9] F. Bodker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. M. Lefmann, and S. M

Spin-Flop of α -Fe₂O₃ Nano Particles

Jung Chul Sur*, Chul Jin Park, and Jung Wan Choi

Department of Physics, Wonkwang University, Iksan, 570-749

S. H. Gee and Y. K. Hong

Magnetic and Electronic Materials Lab., Department of Material Science and Engineering, University of Idaho, Moscow, ID 83844

(Received 30 August 2004, in final form 13 October 2004)

We have synthesized monodispersed α -Fe₂O₃ nano particles to investigate the spin change during the Morin transition temperature(T_M). The particle size was founded to have a very uniform distribution of 80 nm by x-ray diffraction and size dispersion analyzer. The Mossbauer spectra between the 4.2 K and the room temperature show that T_M was shifted and the spin states of Fe ion were changed with the particle size. The Morin transition temperature of bulk usually quoted in literature is 265 K but, it decreases with the size and no transition was found at the critical size down to 4.2K. The spin direction of 80 nm sized particles are normal to the hexagonal c-axis above the T_M and are tilted about 28~29° below T_M , which is the [110] direction of rombohedral structure.

Key words : α -Fe₂O₃ nano particle, particle size distribution, Mössbauer, spin direction, Morin transition