

AlFeO₃ 물질의 Mössbauer 분광학적 연구

위지훈 · 김삼진* · 김철성
국민대학교 나노전자물리학과

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 2월 5일 최종수정본 받음)

졸겔법을 이용하여 AlFeO₃ 단일상을 제조하였으며, 그 결정학적 및 자기적 특성을 x-선 회절법(XRD), 진동 시료 자화율 측정법(VSM), 뫼스바우어 분광법으로 연구하였다. 결정구조는 공간군이 *Pna2*₁인 orthorhombic 구조로 분석되었으며, 격자 상수는 각각 $a_0=4.983 \text{ \AA}$, $b_0=8.554 \text{ \AA}$, $c_0=9.239 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있었다. VSM을 이용하여 65 K에서부터 상온까지 여러 온도 구간에서 자기이력곡선을 측정하였으며, 강자성 특성과 함께 저온영역에서 자기 이력 곡선의 비대칭성이 관측되었다. 온도에 따른 자기모멘트 측정 결과로부터 자기전이온도는 250 K로 결정하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 4.2 K에서부터 상온까지의 온도 영역에서 측정하였으며, 분석 결과 상온에서 이성질체 이동치는 0.32 mm/s로 철의 이온상태가 ferric 임을 확인할 수 있었다. 온도변화에 따라 측정된 뫼스바우어 스펙트럼 분석은 온도에 따라 선폭이 증가함이 관측되었는데, 이러한 흡수선의 비대칭적 선폭 증가는 1개의 사면체자리와 3개의 팔면체 자리의 Fe 이온 분포와 각 부격자간 자기이방성 에너지 차이에 따른 결과로 해석된다.

주제어 : 뫼스바우어 분광학, 졸겔법, AlFeO₃, 자기이방성 에너지

I. 서 론

최근 다강체에 관한 많은 연구들이 보고되고 있으며, GaFeO₃와 같은 구조를 가진 물질에서의 강자성 및 압전 현상의 상호 관계에 관한 연구가 주목을 받고 있다[1, 2]. 주기율표상에 Ga과 같은 IIIA족에 있으면서 원자 반경이 작은 Al 원자를 치환한 AlFeO₃ 물질 또한 저온에서 같은 자기적 특성인 강자성과 압전성[1]을 보이고 있으며 큰 자기장에서도 충분히 자화값이 포화되지 않는 특성을 보이고 있다[3, 4]. 따라서 비자성 이온과 철이온으로 이루어진 위와 같은 다강체 물질들에 대한 정확한 자기구조에 대한 해석은 물질들의 부격자들의 특성에 대한 이해를 통해 이루어져야 한다. 이에 본 연구에서는 AlFeO₃ 물질을 졸겔법을 이용하여 합성하고, 이에 대하여 x-선 회절법, 진동시료자화측정기를 통해 결정학적 구조 및 개별 부격자의 자기거동현상에 대하여 연구하였으며, 뫼스바우어 분광법을 이용하여 Fe 이온의 결정구조내 분포와 미시적인 자기거동을 연구하였다.

II. 실험 방법

Sol-gel법을 이용하여 AlFeO₃ 분말을 합성하였다. 출발 물질로는 순도 99.9%의 Aluminium nitrate(Al(NO₃)₃·9H₂O) 및 99%의 iron nitrate(Fe(NO₃)₃·9H₂O)를 사용하였고 용매는 acetic acid(CH₃COOH), ethanol(CH₃CH₂OH) 및 순수 물(H₂O)을 5 : 14 : 1의 비율로 혼합한 것을 선정하였다. 이 때,

몰랄농도는 0.2 mole로 결정하였다. 70 °C에서 1시간 동안 반응시켜서 출발물질들을 용매에 완전히 용해시켰고, 이 용액을 상온에서 24시간 동안 반응을 시킨 후, 분말 시료를 얻기 위해 100 °C의 오븐에 24시간 동안 건조하여 선구체를 제조하였다. 이 분말을 400 °C에서 3시간 동안 공기 중에서 열처리하여 유기물을 제거한 후, 1400 °C에서 1시간 동안 열처리하여 최종 시료를 얻었다. 분말의 결정성을 확인하기 위하여 CuK α 선을 사용하는 x-선 회절분석기를 이용하여 x-선 회절도 및 격자상수를 구하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 30 mCi의 ⁵⁷Co 단일선을 사용하였다. VSM을 사용하여 온도변화 및 인가 자기장에 따른 자기 모우멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 AlFeO₃ 분말시료의 상온에서 x-선 회절도를 나타내었다. 시료의 결정구조와 결정구조내 양이온인 Al과 Fe의 분포 및 결정학적 원자 위치를 알아보기 위하여 Rietvelt 분석법을 이용하여 분석하였다. 분석결과 결정구조는 이차상이 존재하지 않는 단일상 이었으며, 공간 그룹이 *Pna2*₁인 orthorhombic 구조에 해당하였다. 격자 상수는 각각 $a_0=4.983 \text{ \AA}$, $b_0=8.554 \text{ \AA}$, $c_0=9.239 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있었다. 정량적인 회절강도 분석 결과로부터 AlFeO₃의 결정구조는 산소 이온들이 육면체와 사면체 형태로 교대하며 쌓여진 구조이며, 이와 같은 산소이온들 사이에 양이온들은 Fe1, Fe2(철의 함유량이 많은 자리) Al1, Al2(Aluminium의 함유량이 많은 자리)의 네 개

*Tel: (02) 910-4352, E-mail: sjkim@phys.kookmin.ac.kr

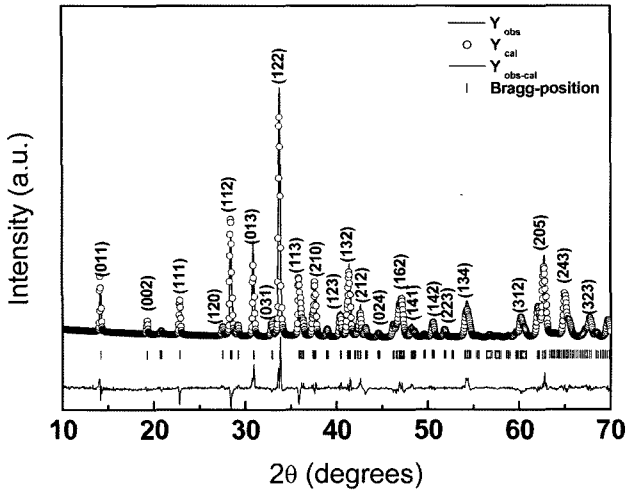


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of AlFeO₃.

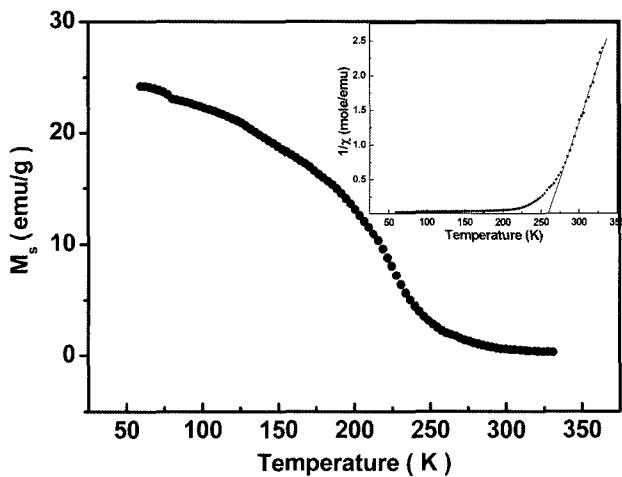


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic moments under an applied field 100 Oe of AlFeO₃.

의 자리가 존재한다[3]. Al1 주위의 산소의 분포는 거의 정사면체에 가까운 구조를 가지고, 나머지 세 곳은 일그러진 팔면체의 구조를 가지며 Fe1, Fe2, Al2 자리가 이에 해당한다. 이중에서도 Fe1, Fe2는 일그러진 정도가 두드러진다. Fe 원자는 Al1, Al2 자리에도 미량 점유하는 것으로 분석되었다.

Fig. 2는 온도에 따른 자기 모멘트 변화를 측정된 결과를 나타낸 것이며, 결과를 보면 온도에 따른 자화변화의 형태는 전형적인 강자성의 거동을 나타내었고, 상자성 영역의 $1/\chi$ 값을 외삽하여 해석한 결과, 자성을 잃는 임계온도(T_c)는 250 K로 결정하였다. 이는 뫼스바우어 분광법에 의한 측정 결과와 일치하였다. 뫼스바우어 스펙트럼에서 상온의 그래프 형태와 같은 모양을 보이는 온도는 220 K부터이고 실험을 수행한 온도는 220 K, 230 K, 240 K, 250 K, 295 K인데 그 중

250 K에서의 선폭이 상온에서의 선폭과 거의 일치함을 통하여 250 K를 자기전이온도로 결정하였다. 하지만, 250 K 이상 상온까지 외부자기장에 의한 자기유도 tail이 형성되어짐을 볼 수 있다. 이러한 외부자기장의 변화에 따른 자기구조를 알아보기 위하여 상온에서부터 임계온도이하 65 K까지 자기이력곡선을 온도별로 측정하였다. 상온에서의 자기이력곡선을 보면 상온에서 외부자기장에 의해 유도된 자화현상이 나타났다. 또 온도가 감소함에 따라 자기모멘트는 증가하였다. 특히 자기 임계온도 이하에서 외부자기장의 방향 변화에 따른 비대칭적 현상을 보이는 자기이력곡선의 특이한 현상이 나타났다.

65 K에서 자기이력곡선을 보면 외부자기장이 양의 방향에 대하여 자기장의 크기가 감소함에 따라 일정한 비율로 감소하였으며, 외부자기장의 크기가 항자력(1,045 Oe) 이하에서 자화 방향이 바뀌었으며, 이 후 포화가 되기까지 양의 방향에 대해서와는 달리 점차적으로 포화가 되는 현상이 나타났다. 또한 180 K에서 자기이력곡선의 비대칭 형태가 65 K와는 달라짐을 보였다. Besser는 개별 부격자의 자기이방성 에너지에 영향을 주는 요인은 스핀의 방향과 결정면의 방향이 이루는 각에 의존한다고 주장한다[5]. 자기 이방성 상수와 자기모멘트 방향과 결정구조 사이를 이루는 각도에 의한 자기이방성 에너지는 다음과 같이 기술된다.

$$E_K = K'_1 \sin^2 \theta + K'_2 \sin^4 \theta + K'_3 \sin^6 \theta + K''_3 \sin^6 \theta \cos 6\phi \quad (1)$$

$K_i (i=1, 2, 3)$ 는 스핀의 방향과 결정면의 방향이 이루는 각에 의한 자기이방성 상수이고, θ 는 부격자의 자기모멘트 방향과 결정구조의 [111] 면과 이루는 각이며 ϕ 는 (111)방향과 이루는 각이다. 이러한 결과를 종합해보면 개별 부격자간의 상호

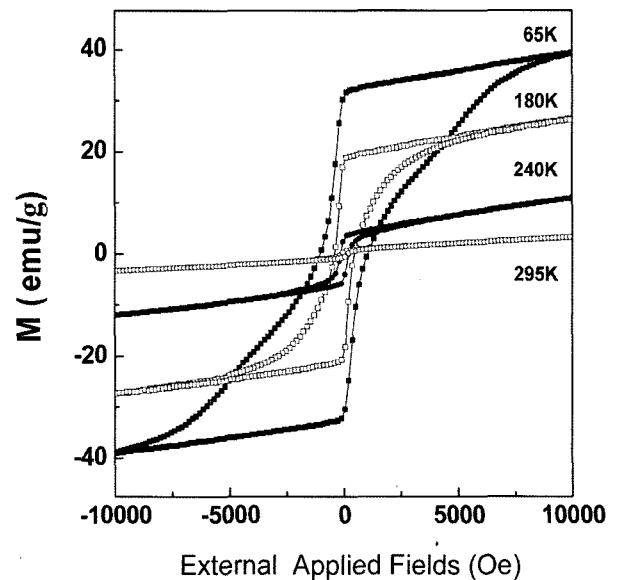


Fig. 3. The hysteresis loops for AlFeO₃ at the various temperatures.

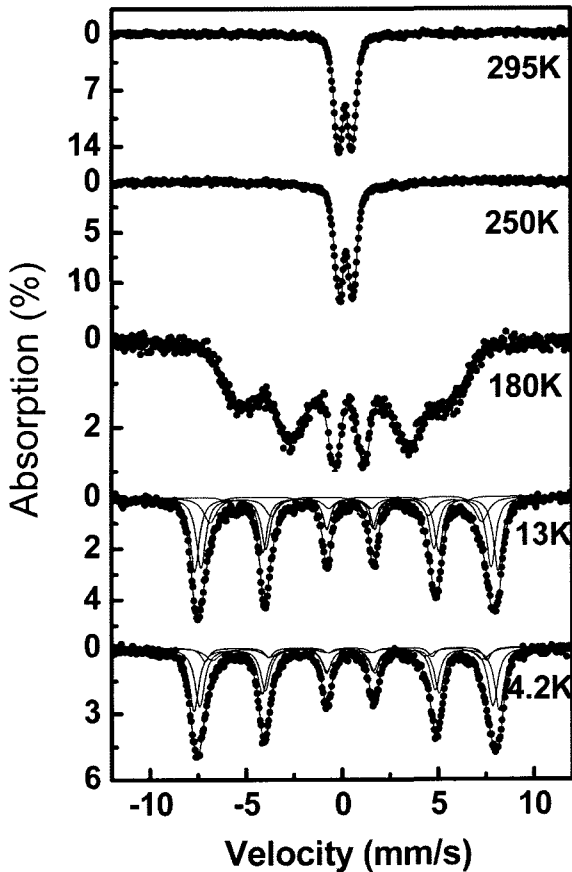


Fig. 4. Mössbauer spectra of AlFeO₃ at various temperature.

작용 및 국부적 결정구조의 왜곡에 따른 자기이방성에너지가 각 부격자에서 차이를 보이고, 또한 온도변화에 따라 개별 부격자의 자기이방성이 변화하는 결과로 해석된다. 이러한 자기구조의 미시적 상호작용에 대한 해석을 하기 위하여 외부자기장이 인가되지 않는 상태에서 자기구조를 분석하여야 한다. 이를 위하여 뫼스바우어 실험을 4.2 K에서부터 상온까지 수행하였다.

Fig. 4는 여러 온도에서 측정된 AlFeO₃의 뫼스바우어 스펙트럼을 나타내고 있다. 임계온도이하 4.2 K 스펙트럼으로부터 강자성에 해당하는 6개의 Lorentzian 흡수선을 확인할 수 있었고, 온도에 따라 선폭이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 선폭의 증가는 4개의 부격자에 분포하는 철 이온에 국부적인 결정학적 대칭성의 변화에 따른 초미세 자기장과 전기 사중극자의 차이가 기인한 결과이다. 미시 자기구조의 정보를 해석하기 위해 온도별 각 스펙트럼을 최소 제곱법을 활용한 프로그램을 이용하여 분석하였다. 분석 결과를 Table I에 제시하였다. 초미세자기의 크기는 437~494 kOe로 분포하고 있고, 전기사중극자는 결정학적으로 거의 정사면체를 형성하는 Al2 자리의 철 이온(0.01 mm/s)을 제외한 나머지 세 개의 팔면체자리 Fe1, Fe2, Al1 자리의 철 이온은 0.10 mm/s

Table I. Mössbauer parameters for AlFeO₃ at 4.2 K.

| Cation site | H_{hf} (kOe) | ΔE_Q (mm/s) | δ (mm/s) | Area ratio |
|-------------|----------------|---------------------|-----------------|------------|
| Fe1 | 494 | 0.10 | 0.39 | 0.41 |
| Fe2 | 474 | 0.10 | 0.33 | 0.38 |
| Al1 | 456 | 0.12 | 0.33 | 0.12 |
| Al2 | 437 | 0.01 | 0.31 | 0.08 |

부근의 값을 가진다. 또한, 각자리 철이온 분포는 흡수면적비의 계산으로부터 Fe1, Fe2, Al1, Al2 자리에 각각 41.1 %, 38.7 %, 12.4 %, 7.8 %로 분포함을 알 수 있었다. 이 결과는 기존에 발표된 AlFeO₃ 시료에 대한 중성자 회절 실험에 근거한 Fe 이온 분포와 일치함을 보였다[3].

상온에서의 뫼스바우어 스펙트럼 분석결과 이성질체 이동치는 0.11~0.32 mm/s로 분석되었고 이는 철의 이온상태가 ferric 임을 말해준다. 뫼스바우어 실험으로부터 추정된 T_c 는 250 K이었다.

IV. 결 론

줄겔법을 이용하여 단일상의 AlFeO₃ 시료를 합성하였다. 결정구조는 $Pna2_1$ 의 공간그룹을 가지는 orthorhombic 구조임을 확인하였고, 격자 상수는 $a_o=4.983 \text{ \AA}$, $b_o=8.554 \text{ \AA}$, $c_o=9.239 \text{ \AA}$ 로 분석되었다. 자기전이온도는 250 K로 뫼스바우어 스펙트럼의 결과와 일치하였다. 다양한 온도에서 외부자기장에 의한 자기이력곡선 측정결과, 자기 임계온도 이하에서 외부자기장의 변화에 따른 비대칭적 거동현상을 보이는 자기이력곡선의 형태가 특이하게 나타났다. 이는 개별 부격자간의 상호작용 및 국부적 결정구조의 왜곡에 따른 자기 이방성 에너지가 각 부격자에서 차이를 보이는 것으로 해석할 수 있다. 4.2 K에서부터 상온까지 뫼스바우어 스펙트럼에서 온도에 따른 선폭의 증가는 부격자에 분포하는 철이온의 국부적인 결정학적 대칭성 변화에 따른 초미세자기장과 전기사중극자의 차이에 기인한다. 4.2 K에서의 뫼스바우어 스펙트럼 분석 결과 초미세자기장의 세기는 437~494 kOe이고, 전기사중극자는 사면체를 형성하는 Al2 자리의 철 이온을 제외한 나머지 세 개의 팔면체자리 Fe1, Fe2, Al1 자리의 철 이온은 ~0.10 mm/s의 값을 가진다. 각 자리의 철이온 분포는 흡수면적비 계산으로부터 Fe1, Fe2, Al1, Al2 각 자리에 각각 41.1 %, 38.7 %, 12.4 %, 7.8 %로 분포함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 충남대 과학재단 ERC(고기능성 자성재료 연구센터)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고논문

- [1] S. C. Abrahams and J. M. Reddy, Phys. Rev. Lett. **13**, 23(1964).
- [2] Y. Kaneko, T. Arima, J. P. He, R. Kumai, and Y. Tokura, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 555(2004).
- [3] F. Bouree, J. L. Baudour, E. Elbadraoui, J. Musso, C. Laurent, and A. Rousset, Acta Cryst. B **52**, 217(1996).
- [4] M. E. Villafuerte-Castrejon, et al., J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 837(2004).
- [5] P. J. Besser, A. H. Morrish, and C. W. Searie, Phys. Rev. B **153**, 632(1967).

Mössbauer Study of AlFeO₃

Jee Hoon We, Sam Jin Kim*, and Chul Sung Kim

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

(Received 19 January 2006, in final form 5 February 2006)

AlFeO₃ has been studied by x-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer, Mössbauer spectroscopy. The crystal structure is found to orthorhombic with the lattice parameters being $a_o=4.983 \text{ \AA}$, $b_o=8.554 \text{ \AA}$ and $c_o=9.239 \text{ \AA}$, Magnetic hysteresis curve for AlFeO₃ showed weakly ferromagnetic phase at room temperature and a asymmetric shape dependent on the direction of applied field at low temperature. The Curie temperature determined by the temperature dependence of magnetization is 250 K. Mössbauer spectra of AlFeO₃ have been taken from 4.2 K to 295 K. Isomer shift at room temperature are found to be 0.11~0.32 mm/s, which is consistent with ferric state. The absorption lines widths become broader with increasing temperature, which is attributed to the Fe ions distribution of each cation site and anisotropy energy difference of each sublattice.

Key words : Mössbauer study, sol-gel method, AlFeO₃, anisotropy energy