뫼스바우어 분광학을 이용한 다강체 연구

DOI: 10.3938/PhiT.28.039

김종혁·김성백·최영재

Research on Multiferroics by Using Mössbauer Spectroscopy

Jong Hyuk KIM, Sung Baek KIM and Young Jai CHOI

Mössbauer Spectroscopy provides a unique measurement that probes magnetically fine phenomena occurring within a 10^{-7} sec time interval on a 10^{-12} eV energy scale. It is useful to examine the magnetic hyperfine field, electric-field gradient tensor, and spin state of magnetic ions in a variety of magnetic materials. Here, we present intriguing results of Mössbauer spectroscopy experiments particularly applied to multiferroics.

들어가는 글

뫼스바우어 분광학은 R. L. Mössbauer에 의해 발견된 감마선의 되튕 없는(recoilless) 핵 공명 흡수 현상을 이용한 실험 방법이다. 자유 상태의 핵은 빛을 방출할 때, 운동량 보존에 의해 전이 에너지보다 조금 더 큰 에너지의 빛을 방출하고, 흡수할 때는 동일한 원리로 전이 에너지보다 조금 더 작은 에너지의 빛을 방출하게 된다. 따라서 자유 상태의 핵에서는 공명 흡수가 쉽게 일어날 수 없지만, 고체 격자에 속박된 핵에서는 포논(phonon)이 존재하기 때문에 공명 흡수가 가능하게 된다.^[1,2]

저자약력

김종혁 군은 현재 연세대학교 물리학과 통합과정 대학원생으로 자성 반데르발스 물질 합성 및 물성 측정 연구를 진행하고 있다.

김성백 교수는 2002년 국민대학교 물리학과에서 박사학위를 받은 후 미국 Rutgers University 박사후연구원, 포항공과대학교 연구조교수를 거쳐, 2010년부터 건양대학교 교수로 재직 중이다.(physics@konyang.ac.kr)

최영재 교수는 2009년 미국 Rutgers University에서 응집물리실험으로 박사학위를 취득한 후 Rutgers Center for Emergent Materials 박사 후 연구원을 거쳐, 2011년부터 현재까지 연세대학교 물리학과 교수로 재직 중이다. 신물질 단결정 합성과 자성기반 다기능특성 연구를 진행하고 있다.(phylove@yonsei.ac.kr)

뫼스바우어 효과에 도플러 효과(Doppler effect)를 결합하면, 공명 흡수가 일어나면서 투과 정도가 떨어지는 상대 속도를 관찰해낼 수 있다. 이를 통해 에너지 준위가 몇 개로, 얼마나 갈라지는지와 원점이 얼마나 이동하는지 알 수 있으며, 물질 내 자성 이온에 대한 정보를 도출해 낼 수 있어 미시적 자기 물성 연구분야에서 강력한 연구방법으로 사용되고 있다. 3d와 4d 전이금속에 속한 Fe, Ni, Zn, Tc, Ru과 모든 5d 전이금속이 뫼스바우어 분광학 실험이 가능한 이온들이며, Ce을 제외한 란타늄족 원소, 악티늄족 중 일부 원소와 K, Cs, Ge, Sb, Te, I 등이 실험에 적합하다.

다강체(multiferroic)란 자기 정렬(magnetic ordering)과 강유전성(ferroelectricity)을 동시에 가지는 물질을 말한다. 두 종류의 강성(ferroic property)이 서로 다른 원인에 의해 발현되는 경우를 타입1 다강체라고 하며, 특별한 자기 스핀 구조에 의해 강유전성이 유도되어 자성과 강유전성이 강한 상호연관성을 보이며 동시에 발현되는 경우를 타입2 다강체라고 한다. 다강체 중 상당수가 철(Fe)이나 란타늄족 원소(희토류)를 포함하고 있는 자성물질로, 뫼스바우어 분광학 연구가 활발히 진행되고 있다.

Hexaferrites

헥사페라이트는 철(Fe)이 포함된 육각 구조의 층상형 자성물질로 층상구조 배열에 따라 M, Z, Y, W, X, U 타입으로 분류된다. 영구 자석이나 자기 기록 장치, 데이터 저장 매체로의 응용성이 좋으며, Y, Z, U 타입 헥사페라이트 중 일부가 상온에서 헬리자성(helimagnetic)에 기인한 강유전 특성을 갖는다는 것이 알려져 있다.^[3]

대표적인 Y 타입 물질로는 $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 를 들 수 있는데, 이는 Co와 Fe이라는 두 가지 자성 이온이 포함되어 있으며,

REFERENCES

- [1] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, *Mössbauer spectroscopy* (Chapman and hall, 1971).
- [2] L. May, *An introduction to Mössbauer spectroscopy* (Plenum Press, 1971).
- [3] R. C. Pullar, *Progress in Materials Science* **57**, 1191 (2012).

Fig. 1. (a) The structure of Y-type hexaferrite, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (b) Mössbauer spectra of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) at 295 K.

다른 위치에 존재하는 Fe이 10개나 되어 매우 복잡한 구조를 가지고 있다.(그림 1(a))^[4] 자성 이온들에 의해 615 K 아래에서는 준강자성(ferrimagnetic)이 215 K 이하에서는 헬리자성(helimagnetic)이 나타난다.

국민대학교 김철성 교수 그룹에서는 Sr, Zn, Ni를 도핑(doping)한 $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 의 물성변화를 뫼스바우어 분광학 실험을 통해 분석하였다. 도핑은 모두 대칭성이 변하지 않는 범위에서 이루어졌는데, 이는 기본적인 물성을 유지하면서 격자 상수 등을 조절하여 자성 이온 간의 상호 작용을 변화시킴을 의미한다.

Ba 자리에 이온 반경이 작은 Sr 이온을 치환한 경우, 초미세 자기장 값은 증가하는 것으로 관찰되었다.(그림 1(b))^[5] 또한 비자성 이온인 Zn 원자를 Co 자리에 치환함에 따라 스핀 전이 온도와 자기 정렬 온도는 모두 감소하는 것으로 나타났다.^[6] 스핀 전이 온도 근처에서 초미세 자기장 값이 급격한 변화를 보이는 것을 뫼스바우어 실험을 통해서 확인할 수 있었으며, 외부 인가 자기장 환경의 뫼스바우어 스펙트럼 분석으로부터 인가된 외부 자기장 방향과 초미세 자기장 간의 기울어짐 각도(canting angle)가 Zn 이온의 점유 조성비에 따라 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

Langasite $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

Langasite는 압전물질(piezoelectric material)인 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

Fig. 2. (top) Planar crystallographic structure of $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. (bottom) Two adjacent triangles and spin arrangement of Fe^{3+} ions along the c-axis.

로부터 시작되어 이와 동일한 구조를 갖는 물질을 일컫는 말이다. 다양한 형태의 분자식을 가지는 물질들이 포함될 수 있으나, Ga, Ge, Si 등이 대부분 포함된다는 특징이 있다. 이 중 $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 는 자성과 강유전성을 동시에 가지는 다강체로 알려져 있다.^[7]

$\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 는 비점대칭적인 마름모꼴(Rhombohedral) 구조를 가지며, Fe^{3+} 이온들은 a, b 면 위에서 독립된 삼각형을 형성한다.(그림 2)^[7] Fe^{3+} 스핀들은 넬 온도(Néel temperature)인 27 K 이하에서 독특한 나선형(chiral-helical) 자기 상태를 가진다. 이때 5개의 상호 작용 중 층간 상호작용인 J_3 와 J_5 가 서로 다른 결합 길이와 각도를 갖기 때문에 한 종류의 스핀 대칭성(spin chirality)을 갖는 자기-전기 도메인을 형성하며 외부 자기장에 의해 강유전분극(ferroelectric polarization)의 변화가 크다.

뫼스바우어 분광 실험 분석을 통해 이성질체 편이(Isomer

REFERENCES

- [4] H. S. Shin and S. J. Kwon, Powder Diffr. **8**, 2 (1993).
- [5] K. L. Cho, C. H. Rhee and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **115**, 17A523 (2014).
- [6] J. T. Lim and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **115**, 17A516 (2014).
- [7] N. Lee, Y. J. Choi and S-W. Cheong, Appl. Phys. Lett. **104**, 072904 (2014).

Fig. 3. Temperature dependence of ferroelectric polarizations at various magnetic fields in $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

shift)와 초미세 자기장이 낮 온도 인근에서 변화를 보이는 것이 관찰됐으며, 봉우리(peak)의 진폭과 너비 분석을 통해서 나선형 자기 구조(helical magnetic structure)가 가능하다는 것을 확인했고, 나선 이동각(helix transfer angle)이 중성자 회절 실험 결과와 일치하는 51.4도로 나타나는 것이 확인되었다.^[8]

Orthoferrite TbFeO_3

또 다른 다강체인 TbFeO_3 에 대해서도 희스바우어 연구가 진행된 바 있다. 오소페라이트라고 불리는 RFeO_3 ($\text{R} = \text{희토류 원소; Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)는 천연광물 CaTiO_3 나 강자성체인 SrFeO_3 과 같은 페로브스카이트 구조를 갖지만, 실제로는 네 개의 RFeO_3 단위가 monoclinic pseudo 세포 내부에서 사방정계로 뒤틀려 있는 일그러진 페로브스카이트 구조로 되어있다. 또한 산소 팔면체는 zig-zag로 비틀려 있으며, R 이온이 작아질수록 비틀림이 커진다. 이 때문에 대부분 반강자성으로 정렬된 이상적인 두 하부 격자들로부터 발생하는 기울어진 스핀으로 약한 강자성이 나타나게 된다.^[9] 따라서 기울어진 스핀에 의한 전기 분극이 유발되어 다강체 성질을 갖게 될 조건을 만족하고 있다.^[10]

TbFeO_3 의 희스바우어 스펙트럼을 분석하면 독특한 현상을 관찰할 수 있다.^[11] XRD 결정구조 분석 결과 Fe가 산소 팔면체 구조 내에서 단일 site로 존재함을 알 수 있었던 결정학적 결과와 같이, 희스바우어 스펙트럼은 4.2 K에서 날카로운

Fig. 4. Mössbauer spectra of TbFeO_3 at various temperatures.

Lorentzian 6선의 단일상 공명흡수선으로 관측되었다. 온도가 증가함에 따라 초미세 자기장 값이 감소하다가 692 K에서는 전형적인 Néel 온도의 단일 공명흡수선의 형태를 나타내었다. 한편, 상온 희스바우어 스펙트럼으로부터 Fe의 이온 상태는 +3가임을 알 수 있었으나, 온도 증가에 따른 초미세 자기장 감소는 일반적인 자성 물질의 Brillouin 함수를 따르지 않고

REFERENCES

- [8] I. S. Lyubutin, M. A. Chuev, S. S. Starchikov and K. O. Funtov, Phys. Rev. B **98**, 134434 (2018).
- [9] Y. Cao, M. Xiang, W. Zhao, G. Wang, Z. Feng, B. Kang, A. Stroppa, J. Zhang, W. Ren and S. Cao, J. Appl. Phys. **119**, 063904 (2016).
- [10] S. Yu-Quan, Z. Wei-Ping, F. Yong, Y. Yan-Ting, W. Liao-Yu, W. Dun-Hui and D. You-Wei, Chin. Phys. B **23**, 7, 077505 (2014).
- [11] S. B. Kim, S. J. Moon, S. J. Kim and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **310**, e592 (2007).

Fig. 5. Mössbauer spectra of $\text{HoMn}_{0.9957}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ at various temperatures.

250 K ~ 350 K 사이에서 anomaly를 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 것과 같이 기울어진 스핀 구조의 spin-reorientation 현상으로 설명된다.

HoMnO₃

다량체 물질 HoMnO_3 의 미시적 전자상호작용을 해석하기 위하여 Fe를 미량 치환하여 뫼스바우어 분광 실험을 수행하였다.^[12] RMnO_3 (R = 희토류 원소) 화합물에서, R^{3+} 이온은 원자 번호가 증가함에 따라 이온 반경이 감소하게 되므로, orthorhombic 구조의 LaMnO_3 로부터 DyMnO_3 쪽으로 갈수록 결정학적 뒤틀림이 증가하다가, HoMnO_3 물질부터는 hexagonal 구조를 갖는 것으로 알려지고 있다. 결정학적으로 Fe 이온은 Mn의 팔면체 자리 한 site만을 점유할 수 있으므로, 뫼스바우어 스펙트럼은 Lorentzian 6 line 함수를 이용하여 분석하였다. 72 K에서 전형적인 Néel 온도의 형태인 2 line의 스펙트럼이 관측되었고, 두 공명흡수선 사이의 거리는 1.79 mm/s로 분석되었다. Néel 온도 이하의 스펙트럼에서는 1, 2번 공명흡수선 사이의 거리와 5, 6번 공명흡수선 사이의 거리가 서로 크게 차이가 나는 비대칭성을 보이는데, 이는 결정학적으로 Ho^{3+} 이온이 주변에 7개의 산소 음이온과 결합하는 과정에서 양이온과 음이온의 분포에 대칭성이 깨져, c축 방향을 따라 전기적 자발 분극(electric polarization)을 형성하고 있으므로 설명될 수 있다. 한편 온도 변화에 따라 유전 상수가 변하는 특이점이, 뫼스바우어 실험으로 분석된 전기사중극자 분열값이 변하는 곳과 일치하는 것을 볼 수 있다. 이는 전기사중극자 분

Fig. 6. Mössbauer spectra of LuFe_2O_4 at various temperatures.

열값이 0 mm/s에서 크게 벗어나는 값으로 자성 이온 주변의 이온 분포가 결정학적으로 비대칭 구조를 가짐을 의미하며, 이를 통하여 시료의 미시 구조 속에서 전기장 환경의 변화를 뫼스바우어 실험을 통해 직접적으로 관측할 수 있었다.

LuFe₂O₄

LuFe_2O_4 는 RFe_2O_4 (R: rare earth materials) 물질 중 하나이며, 철 이온들을 비롯한 양이온의 분포가 2차원적인 초격자 형태로 정렬되어 있는 층을 이루는 대표적인 물질이다.^[13] 특히 LuFe_2O_4 는 $\text{Fe}^{2.5+}$ 의 혼합 전자가 상태의 전하 정렬을 하고 있으며, 이는 삼각 평면상에서의 전하 정렬, 자발 분극, 그리고 순차적인 상전이와 깊은 연관성을 갖는다. $\text{Fe}^{2.5+}$ 의 혼합 전자가 경우는 Fe^{2+} 전하가 0.5 적고, Fe^{3+} 의 경우 0.5 많은 계로 구성되어 이들 전하가 서로 정반대의 경향을 띠기 때문에 분극을 유발하는 전하-frustrated 시스템 물질로 보고된 바 있다.^[14] 또한 자기구조적인 측면에서 자기적 스핀정렬에 의한 초격자 형태의 LuFe_2O_4 는 대칭적인 분극에 의한 전하들의 분포에 따른 전기적 분극이 가능함을 알리는 보고도 있다. 그러나 LuFe_2O_4 의 경우 여러 온도 구간에 대하여 Fe^{2+} , Fe^{3+} 의 이

REFERENCES

- [12] S. B. Kim, S. J. Kim, J.-G. Park, S.-W. Cheong and C. S. Kim, J. Appl. Phys. **99**, 08Q313 (2006).
- [13] W. Wu, V. Kiryukhin, H.-J. Noh, K.-T. Ko, H.-H. Park, W. Ratcliff II, P. A. Sharma, N. Harrison, Y. J. Choi, Y. Horibe, S. Lee, S. Park, H. T. Yi, C. L. Zhang and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **101**, 137203 (2008).
- [14] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kito, Nature **436**, 1136 (2005).

온들이 규칙적인 정렬을 하고 있는지 아니면 고용체(solid solution)적 성질을 띠고 있는지 분석하기 위해 뫼스바우어 분광 실험을 수행하였다.^[15]

LuFe_2O_4 의 뫼스바우어 분광 스펙트럼 분석 결과 4.2 K의 온도에서는 3 set의 Fe^{3+} 와 1 set의 Fe^{2+} 를 나타내고 있으며, 이것은 서로 다른 결합 거리를 갖는 3가지의 Fe 이온이 +3가의 전자 상태를 갖고, 다른 Fe 이온이 +2가의 전자 상태를 갖고 있음으로 해석할 수 있다. $T_N = 250$ K에서는 두 개의 doublet으로 구성된 비대칭적인 2라인의 형태를 나타냈고, 330 K에서는 비대칭적인 1라인의 형태를 보였으며 370 K 이상에서는 두 개의 부스펙트럼이 완벽히 중첩하여 1라인의 형태로 변함을 보이고 있다. 이와 같은 Fe 이온들의 자기적 거동은 수직적으로 정렬되어 전기적 자발 분극의 근원이 되었던 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 전하 정렬이 fast electron hopping 현상으로 인하여 완전히 사라지며, c축 방향으로 disorder된 상태로 상 전이를 일으켰기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

나오는 글

본 글에서 소개한 뫼스바우어 분광학 실험을 활용한 다강성 물질의 연구결과는 미시적 자기특성 분석에 뫼스바우어 분광 기법이 매우 유용함을 보여준다. 특히 철기반 산화물은 매우 높은 온도에서 자성을 보여주는 경우가 많아 최근 활발한 연구가 진행 중인 반강자성 스핀트로닉스(antiferromagnetic spintronics)^[16] 등 상온에서의 자성기반 다기능 특성 연구에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [15] B. K. Bang, S. B. Kim, S-W. Cheong and C. S. Kim, Phys. Stat. Sol. (b) **244**, 12 (2007).
- [16] R. Lebrun, A. Ross, S. A. Bender, A. Qaiumzadeh, L. Baldrati, J. Cramer, A. Brataas, R. A. Duine and M. Kläui, Nature **561**, 222 (2018).