

Fe이 치환된 LaBaMnO계 산화물의 중성자 회절 및 Mössbauer 분광학연구

최강룡 · 김삼진 · 심인보 · 김철성*

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2004년 2월 2일 받음, 2004년 2월 10일 최종수정본 받음)

초거대 자기저항 물질인 페롭스카이트 구조의 망간 산화물 $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (이하 LBMFO)에 대하여 에탄올을 용매로 한 졸겔법을 이용하여 미량의 철을 치환한 단일상의 LBMFO 산화물 분말을 제조 하였다. 결정학적 및 자기적 성질을 x선 회절법, 시료진동형 자화율 측정기(VSM), 중성자 회절 실험, 러더포드 후방 산란법, Mössbauer 분광법 및 자기저항 측정을 통하여 연구 하였다. X-선 및 중성자 회절실험 분석 결과 결정학적 구조는 *Pnma*의 공간구조를 갖는 orthorhombic 구조로 분석 되었다. 미량의 철이 치환됨에 따라 격자상수 a_0 , c_0 는 증가하며, b_0 는 감소하는 경향을 보였다. VSM 측정결과 포화 자화값과 보자력은 철의 치환량이 증가함에 따라서 각각 감소하는 경향을 보였다. 큐리(Curie) 온도는 철의 치환량이 증가함에 따라서 360 K에서 점차 감소하는 경향성을 나타내었다. 철을 1% 치환한 경우 1 T 인가사장 하에 최대자기저항변화의 비($\Delta\rho/\rho_0$)는 281 K에서 9.5%였으며, 금속-반도체 전이 온도는 253 K로 관측되었다. Mössbauer 스펙트럼 분석결과 15 K에서 날카로운 Lorentzian 12 line(2 set)의 공명 흡수선으로 측정되었다. 이성질체 이동 값으로부터 미량 치환된 ^{57}Fe 이온의 전자 상태는 +3가임을 알 수 있었다.

주제어 : CMR, Mössbauer 분광기, Sol-gel법

I. 서 론

페롭스카이트형 $RMnO_3$ ($R = La, Pr, Nd$)는 반강자성 절연체로써 Mn^{3+} 이온을 포함하고 있다. $RMnO_3$ 계 물질에서 희토류 이온인 R^{3+} 대신에 알칼리 토금속 이온인 A^{2+} ($A = Ba, Sr, Ca$)를 치환 시킴으로써 여분의 양공(hole)을 넣어주면 일부의 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 로 변하게 된다. 이때 Mn^{3+} 과 Mn^{4+} 이온 사이의 이중교환상호 작용에 의해 저온에서 금속성이면서 강자성체인 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 가 만들어진다[1, 2]. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 인 경우에는 $0.2 < x < 0.5$ 의 범위에서 금속성 강자성체의 성질을 갖음이 보고되고 있다[3]. 금속성 상태에서 망간 산화물은 온도에 따라 특이한 금속-반도체 전이를 보이는데, 이는 온도 증가에 따라 스핀 배열에 규칙성이 감소하면서 전자의 산란 확률이 커져 저항이 크게 증가하는 것으로 설명된다. 온도에 따른 저항의 최고치는 강자성체 전이온도(T_C) 부근에서 관찰되며, T_C 이하의 온도 영역에서는 금속성 저항 거동을 보이고 T_C 이상의 온도 영역에서는 반도체성 또는 절연체성 저항 거동을 나타낸다. 이와 같은 망간계 산화물의 전도 특성에 대한 설명은 주로 Zener[4]의 이중교환 상호작용을 기본으로 설명되어 왔으나, A. J. Millis[5-7] 등은 T_C 근처에서 금속-반도체의 자성 전이와 자기저항의 정량적인 현상에 대한 실험적 사실을 설명하기 위하여, 페롭스카이트 ABO_3 물질이 강한 전기적 상호작용에 의해 격자의 뒤틀림에 따른 Jahn-Teller 효과를 제안하였다. 이외의 최근 연구 동향은 저온과 금속-반도

체 전이 온도 근처에서 전도 특성을 풀라론 효과[8, 9]로 설명하기도 하며, 결정립 사이의 터널링 효과 또는 자기 전이온도 근처에서의 절반금속 성질등이 제시 되기도 한다[10].

따라서 보다 구체적인 CMR mechanism을 물리적으로 설명하기 위해서는 원자의 입장에서 이온들의 분광학적 연구가 필수적이라 할 수 있다. 이러한 관점에서 E. Banks의 $La_{1-x}Ca_xFe_{1-x}Mn_xO_3$ 에 대한 연구를 시작으로[11], ^{57}Fe 이온을 Mn 이온과 미량 치환한 망간 산화물의 연구가 활발히 진행되고 있다[12-15]. 그러나 CMR 특성에 대한 현상학적 연구가 주류를 이루고 있어 물리적으로 설명 가능한 원자상태의 미시적 연구는 미흡한 상태이다. 또한 망간과 철 사이의 interaction에 대해서는 여러 가지 형태의 모델이 제시되고 있다[16-18].

본 연구에서는 페롭스카이트(ABO_3) 구조의 망간계 산화물에 망간 자성 이온들의 역할을 규명하고자 sol-gel법을 이용하여 미량의 철 이온을 치환한 LBMFO 분말 시료를 철 치환량 x 를 증가시키면서 합성하여 거시자성과 미시적인 자기 상호 작용을 연구하여 전기적, 자기적 특성의 원인을 밝히고자 한다.

II. 실험 방법

Perovskite 구조중의 하나인 LaMnO계 산화물 중 La 자리에 2가의 양이온인 Ba이 치환하여 만든 $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (LBMFO) 산화물의 시료를 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 졸-겔법에 의한 LBMFO 제조를 위하여 acetic acid(21.9 mol),

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

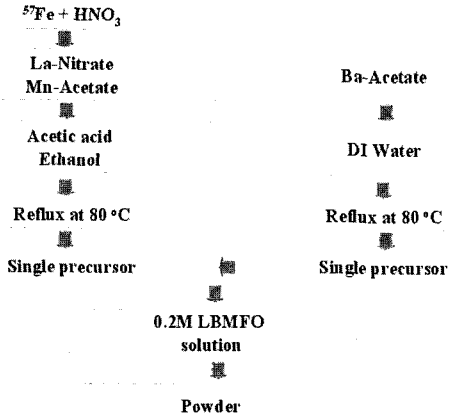


Fig. 1. Overall experimental flowchart for the preparation of LBMFO.

ethanol(37.9 mol), NH_4OH (19.2 mol) 및 초순수 장치를 이용한 3차 증류수(41.6 mol)를 이용하였으며, ^{57}Fe 을 묽은 질산에 따로 녹인 후 출발 용액을 첨가하였다. 이후 적정량의 La-nitrate와 Mn-acetate를 칭량하여 용액 속에 넣고, 이때 따로 녹인 Ba-acetate를 앞서 녹인 물질에 다시 첨가하였다. 안정 화제 용액의 투여와 교반 공정이 끝난 LBMFO 전구체는 교반 공정에서 생성된 고형분과 이물질의 제거를 위하여 $0.5\ \mu\text{m}$ 크기의 기공을 갖는 필터(Whatman, Anodisc 47, USA)를 통과시켜 필터링 공정을 거쳤으며, 공기중의 수분과 반응에 의한 자발적인 가수분해 및 겔화 반응을 억제하기 위하여 밀폐 용기에 담아 $4\ ^\circ\text{C}$ 의 냉장고에서 24시간 보관 숙성하여 사용하였다. 그 제조공정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 이때 만들어진 졸의 pH는 4.6 정도로 약한 산성을 띄었다.

열처리 한 분말의 결정학적 특성을 알아 보기 위해 x-선 및 중성자 회절 실험, 러더포드후방산란법을 이용하여 그 조성을 확인하였으며, 분말의 자기적 특성 측정을 위해서 VSM을 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며, 본 실험에서 사용한 감마선 source는 rhodium 금속에 확산시킨 40 mCi의 ^{57}Co 를 사용하였다.

III. 결과 및 논의

이들 분석은 단일상을 갖는 LBMFO($x=0.00\sim 0.05$)의 결정 구조는 $Pnma$ (No. 62)의 공간그룹을 갖는 orthorhombic 구조로 분석되었다. Rietveld 정련법으로 Fullprof 컴퓨터 프로그램을 이용하였고, Pseudo-Voigt 함수를 이용하여 fitting 하였다. Fig. 2와 3은 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 시료의 상온에서의 x-선 회절도 이다.

분석 시 고려한 양이온 분포는 $(\text{La}^{3+}_{0.67}\text{Ba}^{2+}_{0.33})\text{A}(\text{Mn}^{3+}_{0.67-x}\text{Mn}^{4+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_x)_\text{B}$ 이었으며, 각각의 시료들의 함량비를 검증하기

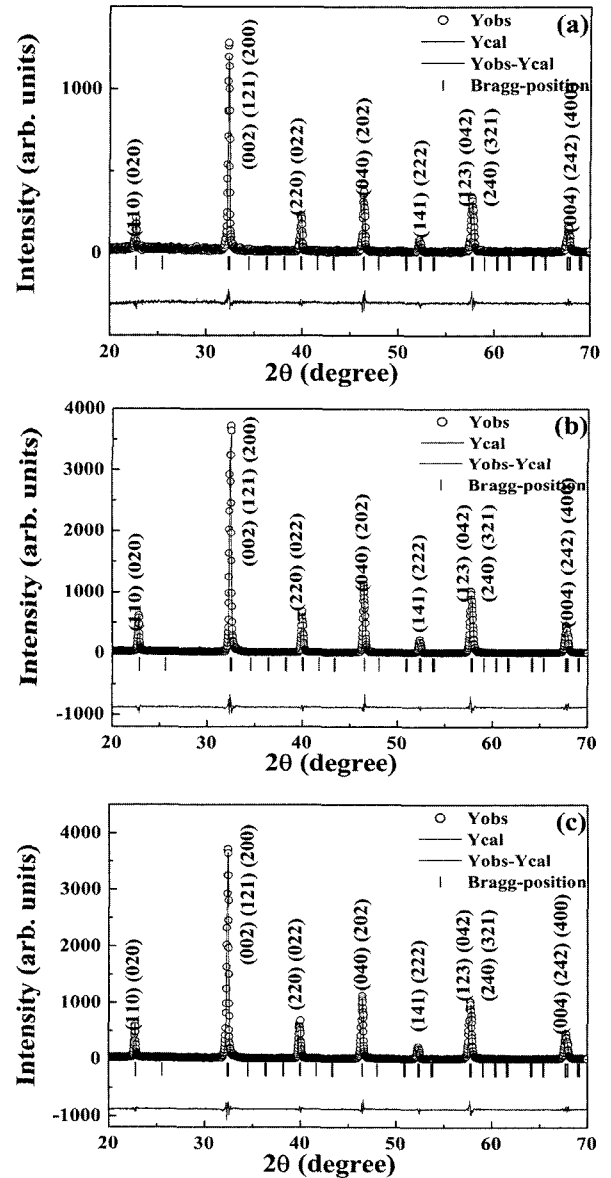


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ at room temperature [(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.005$, and (c) $x = 0.01$].

위하여 site번호도 및 점유도를 분석하였다. 그 결정구조에 대한 site 번호도 및 위치변수는 각각 La/Ba과 O(1)의 경우는 $4c(x, 1/4, z)$, Mn/Fe의 경우는 $4b(x, 0, 1/2)$, 그리고 마지막 O(2)은 일반적인 $8d(x, y, z)$ 로 출발하였다. 또한 그에 대한 밀러 지수를 각각의 그림에 표시하였다. 격자 상수 및 위치 파라미터(x, y, z) 등의 단위포에 대한 각각의 결과를 Table I에 정리하였다. 여기에서 R_B, R_F 는 profile 정련시 고려되는 Bragg 인자 및 구조인자이다. Table I의 결과에서 보듯이 치환량이 증가할수록 격자상수는 a_0 와 c_0 는 증가하는 경향성을 나타냈으며, 반면에 b_0 는 감소하는 경향성을 나타내었다. 이는 철이 치환됨에 따라서 그 이온반경은 흡사하지만 위치가

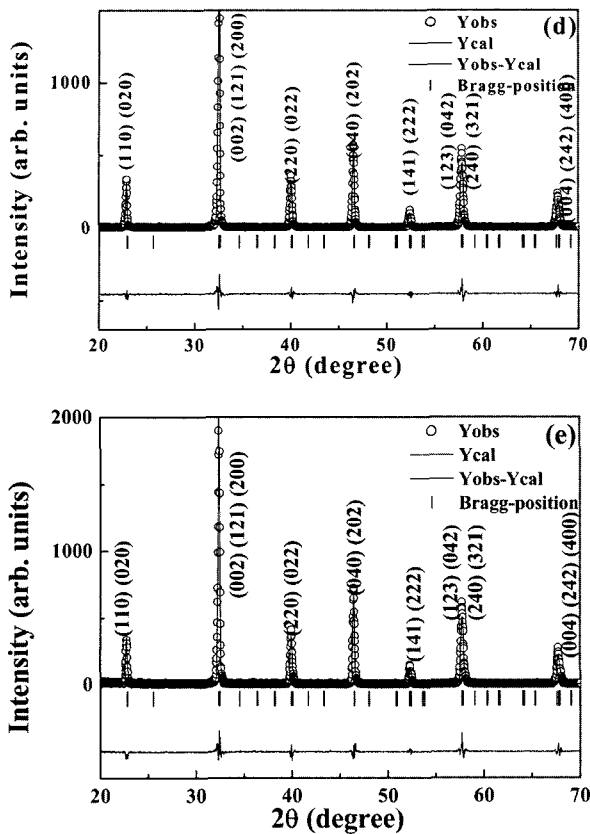


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃ at room temperature, respectively. Solid circle represents the observed pattern; continuous lines represent calculated and difference obs-cal patterns. Ticks markers correspond to the position of the allowed Bragg reflections [(d) x = 0.03 (e) x=0.05].

점차 모조성으로 부터 각각의 x, z축으로 멀어지거나 y축으로 가까워짐으로써 그 이온들이 가지는 결정구조의 면의 변화를 가져오고, 이에 따라 그 격자상수가 점차 변화하는 것을 알 수 있다.

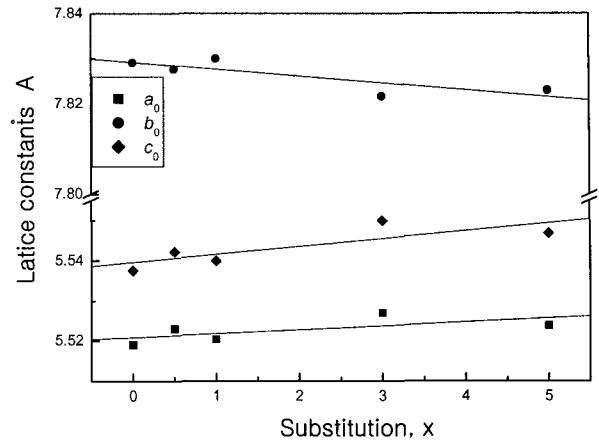


Fig. 4. Substitution dependence on the lattice constants for La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃.

Fig. 4는 x 값의 변화에 따른 격자상수의 변화를 나타내고 있다. 한편 이러한 위치벡터들을 가지고 이온간의 결합 길이를 구하게 되면 이로부터 서로 다른 환경을 가지는 두 종류의 Fe이온을 발견할 수 있다. 그것은 바로 철이 1% 치환된 물질의 경우, Fe-O₁간의 이온 결합의 길이가 Fe-O₁은 1.960 Å 이고, Fe-O₂-Fe(A)은 각각 1.821, 2.089 Å인데 반하여 Fe-O₂-Fe(B)은 각각 1.836, 2.089 Å으로 나타났다. 즉 다시 말해서 철과 산소간의 결합에서 하나의 산소가 약간은 뒤틀린 형태로 나타나는 것으로 두 가지 형태의 철의 결정학적 상태가 나타내어지는 결과를 보이고 있다. 여기서 Fe 이온은 전하 상태가 동일 하지만 주변의 산소 이온과는 서로 다른 환경에 놓여 있다. 이 결과는 기존에 발표 되어있는 연구 결과에서는 La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃의 결정구조를 cubic구조로 하여 단위 포내에 존재하는 철 이온이 모두 같은 환경을 갖는 것에 반하여 본 연구결과내의 중성자 회절 분석에서 cubic구조로는 정련 되지 않는 다른 회절선에 대해서 그 원인을 밝히는 근

Table I. The structural and atomic parameters at room temperature for La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}⁵⁷Fe_xO₃

	x=0.00	x=0.005	x=0.01	x=0.03	x=0.05
a ₀ (Å)	5.5190	5.5230	5.5204	5.5270	5.5238
b ₀ (Å)	7.8291	7.8276	7.8299	7.8216	7.8229
c ₀ (Å)	5.5376	5.5422	5.5399	5.5499	5.5468
La _x	0.0014	0.0046	0.0012	0.0011	-0.0009
La _z	0.0030	-0.0002	-0.0016	0.0003	0.0007
Mn _x	0.0014	0.0046	0.0012	0.0011	-0.0009
O(1) _x	0.5229	0.5007	0.5035	0.4788	0.5006
O(1) _z	0.0150	0.0614	0.0301	0.0533	-0.0487
O(2) _x	-0.2169	-0.2334	-0.2328	-0.2388	-0.2322
O(2) _y	-0.0294	0.0059	0.0154	0.0014	0.0018
O(2) _z	0.2928	0.2701	0.2617	0.2631	0.2719
V (Å ³)	239.276	239.599	239.459	239.923	239.688
R _B (%)	6.26	3.89	3.79	3.17	4.25
R _F (%)	4.84	4.94	2.85	2.25	3.12

[La/ Ba,O(1): 4c (x, 1/4, z); Mn/Fe: 4b (x, 0, 1/2); O(2): 8d (x, y, z)]

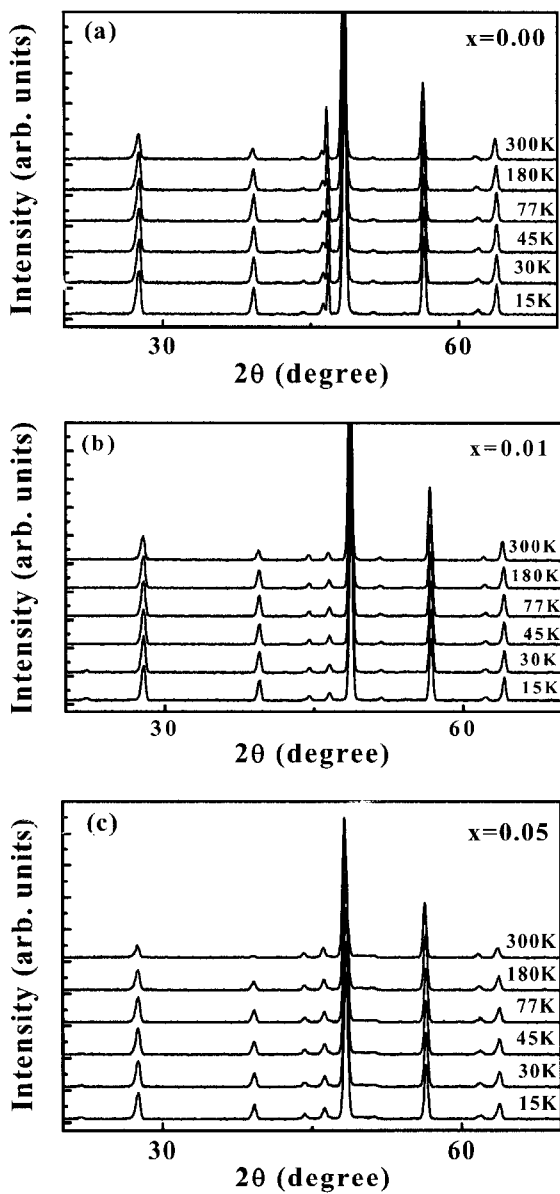


Fig. 5. Neutron diffraction patterns at various temperatures for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.01$, and (c) $x = 0.05$].

거가 될 수 있었다.

Fig. 5는 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.05$)에 대한 온도에 따른 중성자 회절도를 나타내고 있다. 온도를 증가시키기에 따라 열진동에 의한 효과로 자기적 질서가 무너지며, $x=0.05$ 시료의 경우 T_c 가 상온 미만이므로 300 K에서 자기기여분이 완전히 사라짐을 알 수 있다. 또한 $x=0.00, 0.01$ 시료들도 각각의 T_c 이상에서 자기기여분이 완전히 사라짐을 확인하였다. 이는 각각의 시료의 T_c 가 VSM과 Mössbauer 실험으로 결정된 온도와 일치함을 보여준다. 또한 이 물질들의 결정구조를 분석하기 위해서 중성자 회절패턴에 대한 Rietveld 정련을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었

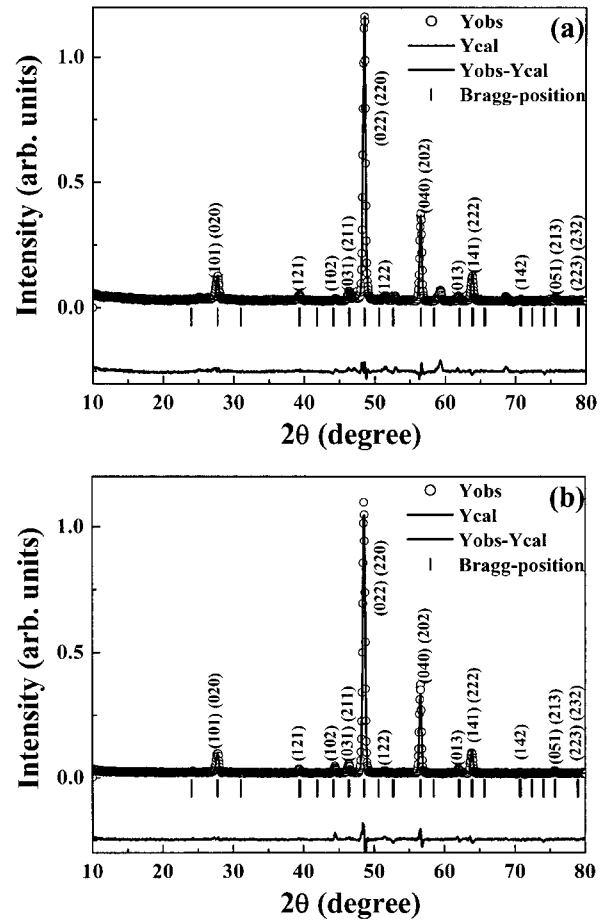


Fig. 6. Refined neutron diffraction patterns for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ over the T_c [(a) $x=0.00$, (b) $x=0.01$].

다. 결정구조는 $Pnma$ 의 orthorhombic 구조이었으며, 그림의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 잘 일치함을 알 수 있다. XRD 분석결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그림에서 (101), (020), (121) 면들의 회절선들은 각각 온도 증가에 따라서 그 강도가 점차 감소하는데, 이는 강자성적 스핀 배열을 하고 있는 물질의 중성자 회절패턴에서는 원자 핵간의 면간 거리와 스핀 배열의 면간 거리가 서로 같기 때문에 원자핵에 의한 회절선과 스핀에 의한 회절선이 서로 같은 위치에서 중첩되어 나타나게 되므로 온도가 증가함에 따라 중첩된 회절선 중 자기 기여분이 감소함으로써 나타나는 결과라고 설명할 수 있다. 따라서 이들 자기 기여분의 회절선으로부터 주된 자성이온인 Mn이온은 서로 강자성적 결합을 하고 있다고 결론지어진다. 철이 치환된 물질의 중성자 실험에서 2θ 근방에서 15~45 K 온도구간에서 회절선이 나타났다. 이는 Mössbauer 실험 결과와 매우 밀접한 결과를 보인다.

VSM을 이용하여 295 K에서 자기이력곡선을 측정된 Fig. 7에서 보여주고 그 결과를 Table II에 나타내었다. Fig. 7의 자기 이력곡선과 자기화 값 및 표에서 제시한 보자력값으로

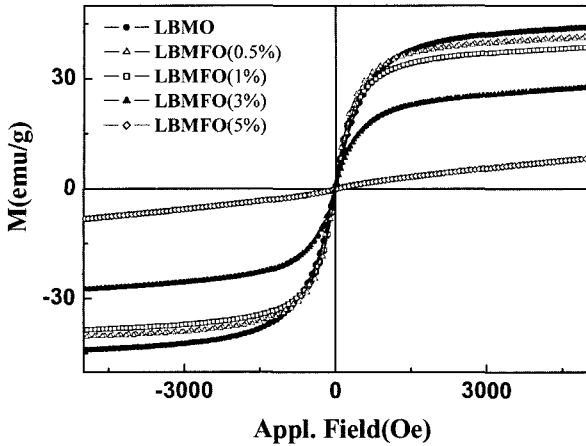


Fig. 7. Hysteresis for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ at 295 K.

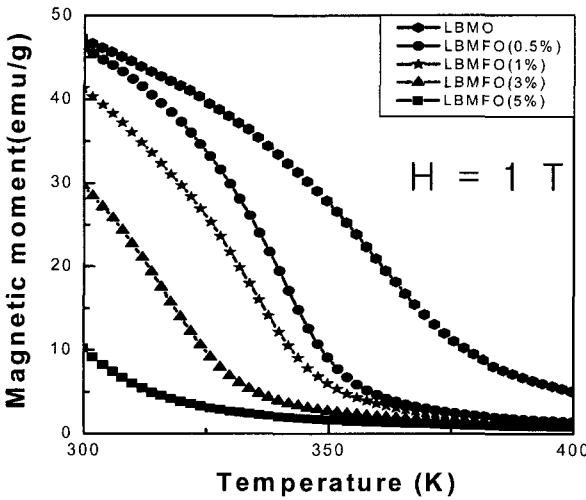


Fig. 8. Temperature dependence of magnetization curves for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

부터, 본 시료는 모두 강자성체이며 연자성적 재료의 자기특성을 갖는다고 결론지어진다. Fig. 8에서 보이는 바와 같이 각각의 물질들에 대한 큐리 온도는 철의 치환량에 따라서 360 K에서 280 K로 감소하였다. 큐리 온도의 감소는 Table II의 결과에서 보듯이 Fe의 치환에 따라 이중교환 상호작용의 세기가 감소한 것으로 해석된다.

Fig. 9는 1 Tesla의 외부인가자장하에서의 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 자기저항 곡선이다. 철을 1% 치환한 시료의 경우 최대자기저항 비($\Delta\rho/\rho_H$)는 281 K에서 9.5%이었으며, 금속반도체 전이 온도는 255 K로 관측되었다. $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$

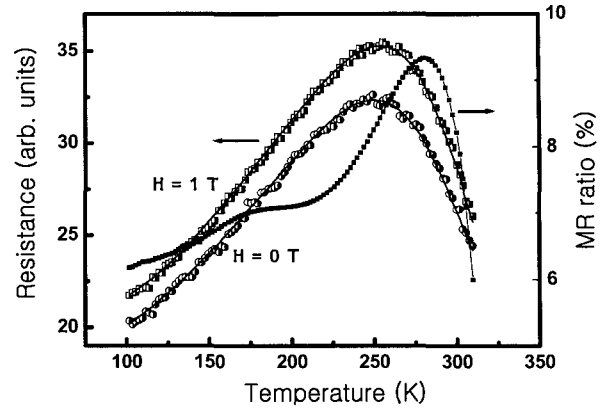


Fig. 9. MR ratio for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$.

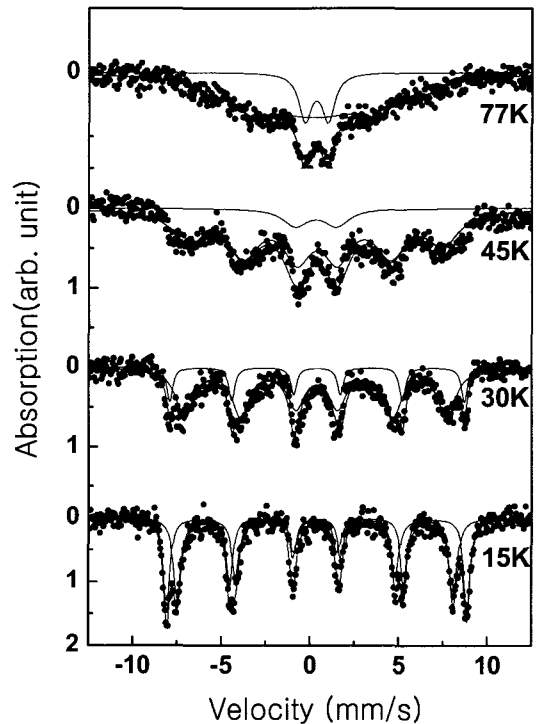


Fig. 10. Mössbauer spectra of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ at low temperature.

의 철의 이온상태 및 미세구조에서의 자기적 성질을 알기 위해 Mössbauer 분광 실험을 수행하였다.

Fig. 10과 11은 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 온도 변화에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 15 K에서 30 K 구간까지는 두 세트의 날카로운 6-line 패턴의

Table II. Magnetizations and coercivities at 295 K, and Curie temperatures for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

X	0.0	0.005	0.01	0.03	0.05
M_s (emu/g)	44.0	43.0	38.6	27.6	Para
H_c (Oe)	12.5	11.1	10.4	5.76	
T_c (K)	359	340	335	313	287

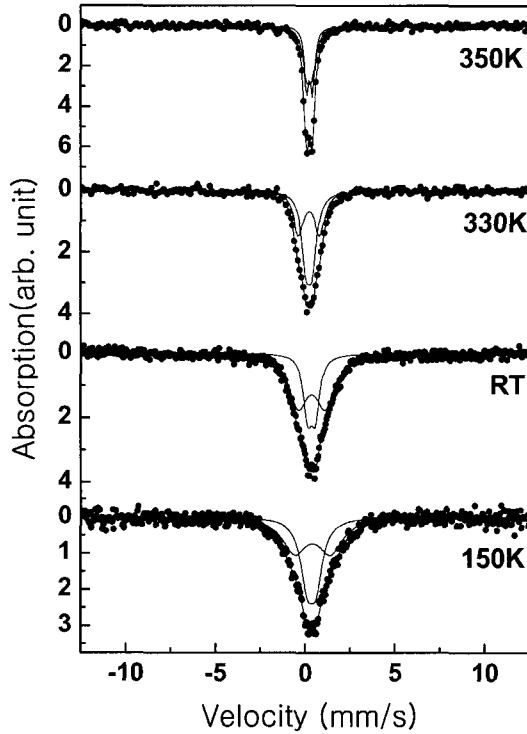


Fig. 11. Mössbauer spectra of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ at near the room temperature.

공명흡수선을, 45 K~77 K에서는 한 세트의 6-line 패턴과 1 개의 넓은 2-line 패턴을, 그 이상의 온도에서는 두 세트의 2-line 패턴을 보여주고 있다. 각각의 스펙트럼을 분석하기 위하여 각 온도 구간에 대하여 적절한 스펙트럼 set을 설정하였

으며, 온도의 증가에 따른 2 set의 초미세 자기장 H_{hf} , 전기 사중극자 분열치 E_Q , 이성질체 이동치 δ 를 Table III에 제시 하였다. Table III의 결과에서 보면 15 K에서 두 스펙트럼의 초미세자기장 값은 A-site (out), B-site (in)에 대하여 각각 530, 480 kOe이고, 이성질체 이동치 값은 0.391, 0.305 mm/s로 분석되었다. 이 값으로부터 철 이온의 전하상태는 3+의 이온기를 갖으며 초미세 자기장 값을 고려할 때 Fe^{3+} 의 스핀 상태는 high spin 상태이다. 결국, 전하상태는 두 경우 모두 high spin의 Fe^{3+} 이라고 결론지어진다.

본 시료에 대하여 두 개의 철 이온의 스펙트럼이 나타나는 이유는 다음과 같다. 첫째로 본 시료의 x-선 분석결과만 살펴 보면 단순한 cubic구조인 $\text{Pm}3\text{m}$ 으로도 그 분석이 가능하다. 이 결정구조는 양이온 자리와 음이온 자리가 고정된 것으로써 고용체의 결정구조를 가정할 때 동일한 자성이온간에 서로 다른 대칭성을 갖는 자성이온자리는 존재할 수 없다. 그러나 본 연구에서 수행한 중성자 회절 분석에서는 cubic구조인 $\text{Pm}3\text{m}$ 으로는 모든 회절선의 profile 정련하는 것이 불가능하였다. 반면에, 본 연구에서 제시한 orthorhombic구조인 Pnma 구조로는 전 profile에 대해서 정련이 가능하였다. 이에 대한 이유는 x-선 회절과 중성자 회절의 서로 상보적으로 산란길이가 다른 물질에 대하여 구별이 가능하기 때문인 것으로 해석된다. 다시 말하면, x-선 회절에서 잘 나타나지 않던 회절 피크가 중성자 회절에서는 잘 나타날 수 있기 때문에, 보다 정밀한 결정구조 분석을 위하여 본 연구에서 제시한 상호 보완적인 방법을 통하여 결정구조를 분석할 수 있다.

Table III. The Mössbauer parameters for $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ at various temperatures (A Outer site, B Inner site). H_{hf} : hyperfine field, E_Q : quadruple splitting, δ : isomer shift

T(K)	A (out)			B (inner)			Area (IB/IA)
	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	
15	526.4	0.005	0.391	483.8	-0.004	0.309	1.04
30	516.7	0.001	0.397	441.2	-0.035	0.341	3.37
	± 0.5	± 0.001	± 0.001	± 0.5	± 0.001	± 0.001	± 0.01

T (K)	A (out)		B (inner)		
	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	H_{hf} (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)
45	2.336	0.312	445.0	-0.031	0.347
77	1.299	0.337	376.0	0.105	0.331
	± 0.001	± 0.001	± 0.5	± 0.001	± 0.001

T (K)	A (out)		B (inner)		Area (IB/IA)
	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)	
150	3.790	0.315	0.798	0.331	1.139
250	2.058	0.427	0.500	0.370	0.954
300	1.756	0.385	0.469	0.364	0.845
330	1.177	0.215	0.349	0.226	0.771
350	0.298	0.212	0.338	0.227	1.150
	± 0.5	± 0.001	± 0.5	± 0.001	± 0.001

orthorhombic구조에서는 음이온 및 양이온이 약간씩 뒤틀어질 수 있음을 고려하면 서로 다른 자성이온자리가 존재할 수 있다. 따라서 Fe^{3+} 이온이 Mn^{3+} 자리에 치환됨으로써 그 주변의 이온 분포가 다르게 나타남으로 해석할 수 있다. 실제로 x-선 및 중성자 회절 분석에서 제시한 철 이온을 중심으로 산소와의 이온 결합 길이가 다른 것을 밝힌 바 있다. 즉 Fe 이온의 결정학적인 서로 다른 상태가 본 Mössbauer 분광에서 나타난 두 개의 세트와 연관되어 있다고 해석된다. 한편 Fe가 치환됨에 따라 큐리 온도가 감소하는 것은 Mn 자리에 치환된 Fe가 이종교환 상호작용을 감소시키기 때문이라 생각될 수 있다. Mössbauer 스펙트럼은 온도가 증가함에 따라 초미세자기장 값이 감소하면서 350 K의 영역에서는 전형적인 상자성 형태인 단일선이 측정되었다. 또한 온도가 올라감에 따라서 바깥쪽을 차지하고 있는 하나의 철의 이온상태가 급격하게 상자성 성질을 보이게 되는데 이는 중성자 회절 분석에서의 22° 에서 보여지는 회절선과 연관이 있는 것으로 분석된다. 다음으로 온도를 증가시킴에 따라 150 K 구간부터 큐리 온도 구간에 걸쳐서 광범위한 영역에 대하여 두 개의 전기시중극자 분열형태의 스펙트럼을 관찰할 수 있다. 이와 같은 넓은 구간의 단일선을 띄는 온도의존성은 완화효과 또는 초미세자기장 요동모델로 해석이 가능하다. 두 경우 모두 온도 상승 시 요동 진동수가 증가하게 되어 line broadening 또는 단일선의 스펙트럼을 관찰하게 된다는 점이다. 본 Mössbauer 분광실험에서 나타난 넓은 구간의 단일선의 출현은 완화효과에서 기인한 것으로 해석되며 자기저항 결과와 일치한다고 할 수 있다.

IV. 결 론

졸-겔법을 이용하여 최적화된 시료제조공정을 확보하였으며, 단일상의 $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ 분말 시료를 합성하였다. RBS 분석 결과 양이온이 정확한 조성비를 가짐을 확인하였다. X-선 및 중성자 회절을 통한 결정구조 분석 결과 $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ 시료는 공간그룹이 $Pnma$ (No. 62)인 orthorhombic구조임을 확인하였고, 이때 ^{57}Fe 의 치환량이 증가함에 따라 격자상수는 a_0 와 c_0 는 점차 증가하는 경향성을 나타냈으며, 반면에 b_0 는 감소하는 경향성을 나타내었다. 철이 1% 치환된 물질의 경우, Fe-O₁은 1.960 Å이고, Fe-O₂-Fe(A)은 각각 1.821, 2.089 Å 인데 반하여 Fe-O₂-Fe(B)은 각각 1.836, 2.089 Å으로 나타났다. 이는 철과 산소간의 결합에서 하나의 산소가 약간은 뒤틀린 형태로 나타나는 것으로 두 가지 형태의 철의 결정학적 상태가 나타내어지는 결과를 보이고 있다. 중성자 회절분석 결과 원자핵에 의한 회절선과 스핀에 의한 회절선이 서로 중

첩되어 있음을 확인 할 수 있었고, 온도가 증가함에 따라 자기 기여분이 감소함으로써 이들 자기 기여분의 회절선으로부터 주된 자성이온인 Mn 이온은 서로 강자성적 결합을 하고 있다고 결론지어 진다. VSM 및 SQUID 측정 결과 $La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ 시료들에 대한 큐리 온도와 상온에서의 자화값과 보자력은 철의 치환량이 증가함에 따라서 점차 감소하였다. 자기저항 측정결과 Fe를 1% 치환한 시료의 경우 자기저항 비 ($\Delta\rho/\rho_H$)는 281 K에서 9.5%로 최대값을 나타내었으며, 금속-반도체 전이 온도는 255 K로 관측되었다. Mössbauer 분석 결과 15 K에서 날카로운 Lorentzian 12 line (2 set)의 공명 흡수선으로 측정되었으며, 각각의 철에 대한 isomer shift 값은 0.3 mm/s로 철의 이온상태는 모두 +3가임을 알 수 있었다. Mössbauer 스펙트럼에서 2 세트의 형태로 나타나는 공명 흡수선은 결정학적 패턴 분석에서의 철이 두 가지 상태를 가지게 되는 것에서 기인 한다고 해석할 수 있다.

감사의 글

상기 논문은 21세기 프론티어사업 (수소에너지 발생저장 사업단) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormark, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, Science, **264**, 413 (1994).
- [2] P. G. de Gennes, Phys. Rev., **118**, 141 (1960).
- [3] J. H. van Santen, G. H. Jonker, Physica, **16**, 49 (1954).
- [4] C. Zener, Phys. Rev. B., **81**, 440 (1951).
- [5] A. J. Mills, P. B. Littkewood, B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett., **74**, 5144 (1995).
- [6] A. J. Mills, B. I. Shraiman, R. Mueller, Phys. Rev. Lett., **77**, 175 (1966).
- [7] A. J. Mills, J. Appl. Phys., **81**, 5502 (1997).
- [8] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, Z. Arnold, Nature, **386**, 256 (1997).
- [9] C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Snyder, T. H. Geballe, Phys. Rev. B, **54**, R15 606 (1996).
- [10] Warren E. Pickett, Phys. Rev. B, **57**, 10 613 (1998).
- [11] E. Banks, N. Tashima, J. Appl. Phys., **41**, 1186 (1970).
- [12] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, C. L. Chien, Phys. Rev. B, **54**, 15299 (1996).
- [13] Z. W. Li, A. H. Morrish, X. Z. Zhou, S. Dai, J. Appl. Phys., **83**, 7198 (1998).
- [14] M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, A. Simopoulos, D. Niarchos, J. Appl. Phys., **81**, 5770 (1997).
- [15] A. Simopoulos, M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, N. Moutis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, C. Christides, Phys. Rev. B, **59**,

- 1263 (1999). [17] S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, Nature, **392**, 473 (1998).
[16] G. A. Sawatzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish, Phys.Rev., **187**, 747 (1969). [18] M.Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, Nature, **399**, 560 (1999).

Crystallization and Magnetic Properties of Iron Doped La-Ba-Mn-O

Kang Ryong Choi, Sam Jin Kim, In-Bo Shim, and Chul Sung Kim*

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

(Received 2 February 2004, in final form 12 February 2004)

The iron doped colossal magnetoresistance materials with La-Ba-Mn-O perovskites structure have been synthesized by chemical reaction of sol-gel methods. Their crystallographic and magnetic properties have been studied with x-ray diffraction, VSM, RBS, Mossbauer spectroscopy, and magnetoresistance measurements. The crystal structure of the $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ at room temperature was determined to be orthorhombic of *Pnma*. The lattice parameters a_0 and c_0 increased gradually, but b_0 decreased with increase of iron substitution. The magnetization and coercivity decreased, also the Curie temperature decreased from 360 K as x increased from 0.00 to 0.05. Magnetoresistance measurements were carried out, and the maximum MR ($\Delta\rho/\rho(0)$) was observed at 281 K, about 9.5 % in 10 kOe. The temperature of maximum resistance (R_{MAX}) decreased with increasing substitution of Fe ions and a semiconductor-metal transition temperature (T_{SC-M}) decreased too. This phenomena show that ferromagnetic transition temperature decreased by substituting Fe for Mn ions, it decreases double exchange interaction. This result accords with magnetic structure of neutron diffraction. Mössbauer spectra of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ were taken at various temperatures ranging from 15 to 350 K. With lowering temperature of the sample, two magnetic phases were increased and finally it showed the two sharp sextets of spectra at 15 K. The isomer shift at all temperature range is about 0.3 mm/s relative to Fe metal, which means that both Fe ions are Fe^{3+} states.

Key words : CMR, Mossbauer spectrometer, Sol-gel method