

최종보고서

하나로 공동이용 활성화 사업

강한 중성자 흡수원소를 포함하는 자성재료의
회절연구법 개발과 응용

Development and Application of Neutron Diffraction
Technique of Magnetic Materials containing strong
neutron absorbing elements

주관연구기관
인하대학교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “하나로 공동이용 활성화 사업” 과제의 위탁과제 “강한 중성자 흡수원소를 포함하는 자성재료의 회절연구법 개발과 응용”의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 4월 19일

연구수행기관명 : 인하대학교

연구책임자 : 박 제 근

연구원 : 박 정 환

연구원 : 조 영 훈

연구원 : 공 응 걸

연구원 : 우 재 영

요 약 문

I. 제 목

강한 중성자 흡수원소를 포함하는 자성재료의 회절연구법 개발과 응용

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 중성자를 강하게 흡수하는 원소를 포함하는 시료에 대한 기존의 중성자 회절 실험은 어려움이 많다. 이를 극복하기 위하여 새로운 실험방법을 개발하고, 이를 이용하여 Sm 시료와 Ir 시료에 대한 자기구조를 분석하는 것을 목적으로 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 강한 중성자 흡수체인 Sm과 Ir을 포함하는 물질에 대한 회절법 개발
- Sm과 Ir을 포함하는 물질에 대한 중성자 회절연구

IV. 연구개발결과

- 강한 중성자 흡수 원소를 포함하는 시료에 대한 중성자 회절법의 개발
- $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 자기구조 연구
- $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 자기구조와 결정구조 연구
- $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 기초물성 연구

V. 연구개발결과의 활용계획

- 본 연구에서 개발한 실험기법을 사용하여 흥미로운 자기적 성질을 가지고 있는 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 등 새로운 물질의 자기구조를 연구할 계획이다.

S U M M A R Y

I. Title

Development and application of neutron diffraction technique of magnetic materials containing neutron absorbing elements

II. Purpose and Justification of Research

- It is not easy to perform neutron diffraction experiments on samples containing strong neutron absorbers such as Sm and Ir. In order to overcome this difficulty we have implemented new technique and used it for the magnetic structure study of Sm and Ir compounds.

III. Scope of Research

- Development of neutron diffraction technique for samples containing strong neutron absorber such as Sm and Ir
- Neutron diffraction study of samples containing Sm and Ir

IV. Results of Research

- Development of neutron diffraction method for samples containing strong neutron absorber such as Sm and Ir
- Investigation of the magnetic structure of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$
- Studies of the magnetic and crystallographic structure of $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$
- Bulk properties of $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

V. Plan of Future Research

- We plan to make use of the neutron diffraction technique used here in order to investigate the magnetic structure of some interesting magnetic materials, for example $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction

Section 1. Purpose, Justification and Scope of Research

1. Purpose of Research

2. Justifications of Research

A. Technical aspect

B. Economic and Industrial aspect

C. Social and cultural aspect

3. Scope of Research

Chapter 2. Status report of national and international technical development

Section 1. International technical development

1. Neutron scattering research

Section 2. National technical development

1. Neutron scattering research

Section 3. Self-analysis of research results

Chapter 3. Scope and Results of Research

Section 1. Development of neutron diffraction technique for Sm and Ir

Section 2. Magnetic structure study of $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$

Section 3. Magnetic structure study of $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$

Section 4. Magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Chapter 4. Achievement of the aims and impacts of Research

Chapter 5. Plan of Future research

Chapter 6. References

목 차

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적, 필요성 및 범위

1. 연구개발의 목적

2. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

나. 경제·산업적 측면

다. 사회·문화적 측면

3. 연구개발의 범위

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술 개발 현황

1. 중성자 산란 연구

제 2 절 국내 기술 개발 현황

1. 중성자 산란 연구

제 3 절 연구개발사례에 대한 자체분석 및 평가결과

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 Sm과 Ir 화합물을 위한 중성자 회절법

제 2 절 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 화합물의 자기구조 연구

제 3 절 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 자기구조 연구

제 4 절 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 자기특성 연구

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적, 필요성 및 범위

1. 연구개발의 목적

한 국가의 과학기술은 많은 부분 새로운 기능성 재료의 개발 및 그 이용에 밀접한 관련을 맺고 있다. 그 한 예로서는 우리나라의 경우 반도체 신소재 개발과 응용이 우리 경제의 많은 부분을 차지하고, 또 관련 과학기술의 발전이 이 분야의 비약적 발전을 뒷받침하고 있다. 이러한 반도체에 견줄 만큼 응용성이 광범위하고 기초연구와 응용에 밀접한 연관성이 많은, 다른 물질을 찾으려면 자성재료를 언급하는데 아무도 주저함이 없을 것이다. 이런 자성재료는 사용되는 곳에 따라 연자성 재료, 경자성 재료, 자기기록 매체 재료, 특수 자성재료 등을 분류된다. 또 최근에는 자성재료의 스핀을 이용한 반도체 소자의 대용으로 이용될 수 있는 자기스핀 소자의 개발도 기초와 응용과학 분야에서 전 세계적으로 연구가 이루어지고 있다.

중성자는 전하를 띠지 않고 스핀 양자수 만을 가짐으로써 자성재료의 연구에 아주 적절한 연구 도구이다. 또 엑스선의 산란단면적의 변화가 원자번호에 따라 일정하게 증가하는데 반하여 중성자는 이웃한 원자들 사이 뿐만 아니라 원자 번호가 같은 동위 원소들에 대해서도 산란 단면적에 큰 차이를 보이고 있다. 그리고 무엇보다 스핀에 의한 중성자 산란이 엑스선의 스핀산란과 비교하여 매우 크다. 이런 중성자의 특성은 자성재료 연구에 있어서 매우 큰 이점으로 작용하며, 자성재료 연구에서 엑스선 산란보다 중성자를 이용한 산란실험이 매우 중요한 연구방법이 되고 있다.

자성재료 연구에서는 온도변화에 따른 자기구조 연구이외에도 외부 자기장에 따른 자기구조의 변화도 매우 중요하다. 이런 자기장에 따른 자기구조의 변화는 주어진 물질의 자기구조를 이해하는데 매우 중요할 뿐만

아니라, 또 기능성 재료의 개발에 있어서도 중요한 정보이다. 예를 들어 경자성 재료의 자기장에 따른 자기 모멘트의 변화는 이 물질이 어떤 경우에 사용될 수 있는지와 또 어떻게 주어진 물질의 응용성을 높이는지에 대한 일반적인 이해를 가져다 줄 것이다. 기초 과학의 입장에서는 중성자를 이용한 자기장에 따른 자기구조의 연구는 실험실에서 측정할 수 있는 거시적인 양인 자기장에 따른 자기 모멘트의 변화가 미시적으로 물질의 자기구조에 어떤 변화와 관련이 있는지를 연구할 수 있게 한다.

2. 연구개발의 필요성

가. 연구개발의 경제·사회·기술적 중요성

- 기술적 측면

- 중성자 산란은 물질에 대한 매우 다양한 정보를 제공하는 연구방법으로 이미 오래 전에 자리잡았다. 특히 자성재료의 연구에서 이 실험방법이 차지하는 중요도는 아무리 강조해도 지나침이 없다. 이미 1950년대부터 개발되어 이제 외국에서는 자성재료 연구에 보편적으로 사용되는 중성자 산란을 이용한 물질의 연구는 최근 한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로의 가동으로 국내에서도 가능하게 되었다. 실제로 현재 이 시설을 이용한 국내연구진의 자성재료 연구는 그 수와 질에서 매우 폭발적으로 증가하고 있으며, 조만간 이 연구로부터 매우 우수한 결과들이 나올 것으로 기대된다.
- 많은 자성재료들은 적어도 하나 이상의 희토류 원소를 포함하고 있으며, 이들 물질의 성질을 결정짓는 매우 중요한 역할을 이들 희토류 원소들이 하고 있다. 하지만 이들 희토류 원소들 가운데는 **Eu, Sm, Gd, Dy** 등 중성자를 매우 강하게 흡수하는 원소들이 있으며, 이들 물질에 대한 자기구조 연구 등 중성자 산란실험이 전 세계적으로 매우 드물게 이루어져 왔다. 이외에도 **Ir** 등 전이원소중 일부도 강한 중성자 흡수물질이다. 하지만 하나로와 같이 매우 강한 중성자속을

가지는 중성자원의 가동으로 이런 실험적 어려움을 극복하려는 시도들이 있어왔으며, 일부 성공적인 결과를 내놓고 있다. 하지만 이들 기법들이 아직은 완전히 성숙한 단계에 있다고 보여지지 않는다.

- 하나로 연구시설의 구축으로 이제 우리나라의 중성자를 이용한 연구도 선진국으로 발돋움할 수 있는 기반이 마련되었다고 보여진다. 이런 연구시설을 이용하여 우수한 연구결과물을 내놓고 국내외적으로 이 시설이 인정을 받기 위해서는 독창적인 연구가 반드시 필요하다고 보여진다. 이런 독창적인 연구의 중요한 축이 바로 새로운 연구 방법의 개발과 응용일 것이다. 특히, 많은 가능성을 가지는 희토류 원소를 포함하는 자성재료에 대한 중성자 회절기법의 개발은 시기적으로 외국에 비해서 그리 많이 뒤떨어지지 않았으며, 국내 자성재료 연구의 잠재력을 볼 때 반드시 국내에서 보유해야 하는 기술로 보여진다.

나. 경제·산업적 측면

- 자성재료는 대표적인 신소재 중 하나인 반도체와 더불어 고부가가치 신소재 산업의 중요한 한 축이다. 전세계 시장규모로 볼 때도 자성재료 시장은 반도체 시장에 비해서 결코 적지 않은 수준이다. 하지만 반도체 산업분야와는 달리 자성재료분야의 국내 기반기술은 빈약하며 대부분의 최첨단자성재료를 외국으로부터 수입에 의존하고 있는 실정이다. 이 분야의 국내 산업을 육성하기 위해서는 꾸준한 국내 연구진의 기초연구가 필수적이며, 이를 통하여 장기적인 산업의 발전을 추구할 수 있다.

다. 사회·문화적 측면

- 산업의 발전에는 기초과학과 응용과학의 유기적인 결합이 더할 나위 없이 중요하며, 앞으로 이런 상호보완적인 역할은 더욱 그 중요성이 강조될 것이다. 이런 관점에서 볼 때, 국내 기술진에 의해서 성공적으

로 건설된 국산 연구용 원자로인 하나로를 이용한 국내 기초연구의 활성화는 공학과 기초과학의 유기적인 결합의 결과로서 더할 나위 없이 좋은 예가 될 것이다.

3. 연구개발의 범위

강한 중성자 흡수체인 Sm과 Ir 등의 원소를 포함하는 중성자 회절법을 개발하고 이를 이용하여 이들 화합물의 자기구조 및 결정구조를 연구한다. 이를 위하여 중성자 회절실험은 하나로의 HRPD와 캐나다의 Chalk River 연구소 시설을 이용하였다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술 개발 현황

1. 중성자 산란 연구

중성자 산란 연구는 연구의 성격상 주로 연구용 원자로를 갖춘 선진국의 연구진들이 활발한 연구를 수행하고 있다. 유럽과 미국 그리고 최근에는 일본의 연구진들이 활동적이다. 이들 연구는 크게 결정구조와 자기구조를 연구하는 탄성중성자 산란 연구진과 자기들뜸을 연구하는 비탄성중성자 산란 연구진으로 나누어 볼 수 있다. 현재 이들 두 분야 모두 활발한 연구가 진행되고 있다.

제 2 절 국내 기술 개발 현황

1. 중성자 산란 연구

중성자 회절 실험은 대전 원자력 연구소 하나로 연구시설을 이용한 방문연구가 주를 이루고 있다. 현재 이 시설을 사용하여 망간산화물에 대한 자기구조를 연구하는 연구진으로는 본 인하대 연구진 비롯하여 표준과학 연구원의 허남희 박사, 성균관대의 권영욱 교수, 국민대의 김철성 교수, 포항공대의 권순조 교수 연구진 등이 있다. 하지만 어떤 연구진도 강한 중성자 흡수체를 포함하는 물질에 대한 중성자 회절 실험연구를 아직 수행하지 않고 있다.

제 3 절 연구개발사례에 대한 자체분석 및 평가결과

외국의 연구진들은 대부분 기초물성을 연구하는 연구진과 중성자 산란을 이용하여 자기구조와 자기들뜸을 연구하는 연구진들이 서로 시료제공 및 연구정보의 교환 등을 통하여 긴밀한 협조를 유지하고 있다. 이들 물성의 연구에 있어서 다양한 실험 결과를 종합적으로 이해하는 것이 중요하며, 이런 공동연구는 이 분야에서 외국의 연구진이 좋은 결과를 내놓는 원동력이 되고 있다. 본 연구진 또한 이런 공동연구 특히 이 분야에서 활발한 연구를 수행하는 국내외 연구진과의 물적/인적 교류를 통하여 연구

정보의 교류와 공동연구를 추진하고 있으며, 일부 성공적인 결과를 내놓고 있다. 이런 공동 연구를 수행함에 있어서 우리는 국내 연구진들 사이의 공동연구에 특히 주력하고 있다. 현재까지의 연구성과로 볼 때, 이런 공동연구는 비교적 잘 진행되고 있다고 보여진다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 Sm과 Ir 화합물을 위한 중성자 회절법

흡수에 대한 보정항 A 는 $A = e^{-\mu R}$ 와 같이 경로길이 R 에 의존한다. 여기서 μ 는 단위부피당 흡수단면적(cross-section)인 선형감쇠계수(linear attenuation coefficient)이다. 여기서 주의할 점은 선형감쇠계수 값이 사용하는 중성자 파장에 따라 다르다는 점이다. 그리고 R 은 시료 모양에 의존하는 경로길이(path length) 인자이다. Sm 원소나 Ir 원소는 큰 흡수계수를 갖는다. Sm 원자의 흡수계수는 입사하는 중성자의 속력이 2200 m/s에 (파장인 $\lambda=1.798\text{\AA}$ 에 해당됨) 대해 5922.00 barns이다. Ir인 경우는 425.00 barns이다. 흡수계수가 큰 물질을 포함하고 있는 화합물의 선형감쇠계수는 다음 순서로 계산할 수 있다.

1. 각 원자의 흡수단면적을 사용한 파장의 값으로 보정하기 위해서는 다음의 식을 사용한다.

$$\text{보정된 흡수 단면적} = \text{abs in table} * (\text{사용한 파장} / 1.798)$$

2. 각각 원자의 weight를 곱한다.
3. 단위포의 부피로 나누어준다. 이것이 선형감쇠계수 μ 이다.

이 값은 미국 표준과학연구소(NIST)의 인터넷 사이트 (<http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/neutron.html>)에서도 쉽게 구할 수 있다. 이 사이트에서는 시료의 원자, 화학식 단위

(formula units), 채운(packed) 밀도, 측정 파장을 입력하여 선형 감쇠 계수를 얻을 수 있다. 밀집 밀도를 8.00 g/cc, 측정 파장이 1.8348 Å이면 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 선형 감쇠 계수는 $3.488 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 이며 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 선형 계수는 $24.352 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 이다.

흡수에 의한 회절강도의 감소를 줄이는 방법으로 경로길이인자 R를 줄이는 방법과 시료의 밀도를 줄이는 방법이다. 먼저 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 경우 경로길이를 줄이기 위해 반경이 다른 두 개의 시료통을 사용하여 경로 길이를 1 mm로 만들었다. 이 결과로 μR 값이 0.29로 최적화 시킬 수 있었다. 그리고 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 경우에는 시료 밀도를 줄이는 방법을 사용하였다. 이를 위하여 시료를 분말 실리콘이나 알루미늄과 섞어서 시료의 유효밀도를 줄일 수 있다. 이 경우 잘 알려진 실리콘이나 알루미늄의 선택은 측정하는 시료의 브라그 각과 일치하지 않은 것을 사용하여야 한다. $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 실험은 실리콘을 부피 비율로 1 대 15로 섞어서 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 채운 밀도를 줄인 후 측정하였다. 이 경우 채운 밀도가 약 1/16로 줄어서 흡수에 의한 효과를 줄일 수 있다.

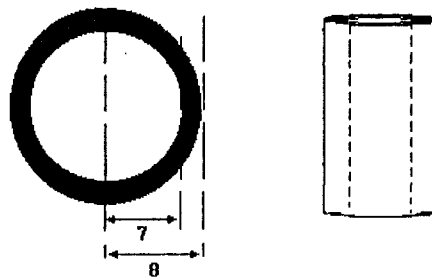


그림 1. 두 개의 시료통을 이용하여 감쇠계수를 줄이는 경우.
검은 색 부분은 시료이다.

제 2 절 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 화합물의 자기 연구

RMn_2Si_2 는 층상을 가지는 물질 RT_2X_2 ($\text{R} =$ 희토류 금속, $\text{T} =$ 전이금속, $\text{X} = \text{Si}$ or Ge) 중의 한 종류이다. 이 물질의 공간군은 체심정방구조의 ThCr_2Si_2 와 동일한 $I/4mmm$ 이다. 또한 $\text{R-X-T}_2\text{-X}$ 의 순서로 구성되어 있으며 R , T , X 의 원자들은 각각 $2a$, $4d$, $4c$ 위치에 놓여있다[1].

$\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 자기화 결과로부터 우리는 이 물질이 4개의 서로 다른 자기 상전이를 가진다는 것을 알 수 있다[2]. 즉 10 K이하에서 작은 강자성을 보이고 10와 160 K 사이의 온도에서는 반강자성 상전이를 보인다. 160과 300 K 사이의 온도에서는 새로운 c -축 방향의 강자성을 보이고 300과 T_N 사이의 온도에서 반강자성으로 존재한다.

Mn 원자들의 자기구조와 자기모멘트 크기를 결정하기 위해 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 중성자 회절을 행하였다. 분말회절 측정은 한국 원자력 연구소의 HRPD로 하였다. 이 실험에 사용한 파장은 1.835 Å이다. 측정 온도는 200, 287, 350, 500 K의 네 온도를 측정하였다. 온도 조절을 위해 cryostat와 고온 furnace를 사용하였다. Sm에 의한 흡수보정을 위해서 알루미늄 분말과 1:15의 비율로 시료를 섞었다.

그림 2는 200 K의 중성자 회절 결과를 보여준다. 정렬 결과에서 네 가지 상의 존재를 확인할 수 있었다. 먼저 두 가지 상은 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 핵 산란과 자기 산란에 의한 것이다. 나머지 두 가지 상은 시료의 용기(container)에 의한 바나듐과 시료와 섞은 알루미늄에 의한 산란이다. $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 자기 구조는 진행 벡터 $\mathbf{K}=0$ 로 나타낼 수 있다. 200 K의 Mn 자기 모멘트는 c 축 방향의 강자성과 기저 평면에 반강자성으로 정렬하고 있다. 표 1은 정렬에 의해 얻어진 결과이다. 강자성과 반강자성의 자기 모멘트 크기는 $3.0(1) \mu_B$ 이다. Mn 원자의 총 모멘트는 $4.3 \mu_B$ 이다. 온도가 287 K까지 증가하면 자기 모멘트의 강자성과 반강자성 크기는 감소한다. 350 K의 자기 구조는 반강자성만이 존재한다. 강자성 요소는 존재하지 않는다.

그림 3에서 보듯이 반강자성 피크 (101)의 회절 강도는 온도가 증가하면 감소한다. 이 결과는 자기 모멘트의 감소를 의미한다. 500 K의 결과에서는 핵 산란만이 존재하고 자기 산란은 존재하지 않는다.

우리는 중성자 회절과 자기화 측정 결과를 이용하여 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 자기구조를 160 K에서 T_N 사이에서 결정할 수 있었다.

표 1. 각 온도에서 Mn 원자들의 자기 모멘트

Atom	200 K		287 K		350 K	
	μ_a μ_B	μ_b μ_B	μ_a μ_B	μ_b μ_B	μ_a μ_B	μ_b μ_B
(0, 0.5, 0.25)	-3.0 (1)	3.0 (1)	-1.9 (6)	0.8 (4)	-0.3 (2)	0
(0, 0.5, 0.75)	3.0 (1)	3.0 (1)	1.9 (6)	0.8 (4)	0.3 (2)	0
(0.5, 0, 0.25)	3.0 (1)	3.0 (1)	1.9 (6)	0.8 (4)	0.3 (2)	0
(0.5, 0, 0.75)	-3.0 (1)	3.0 (1)	-1.9 (6)	0.8 (4)	-0.3 (2)	0

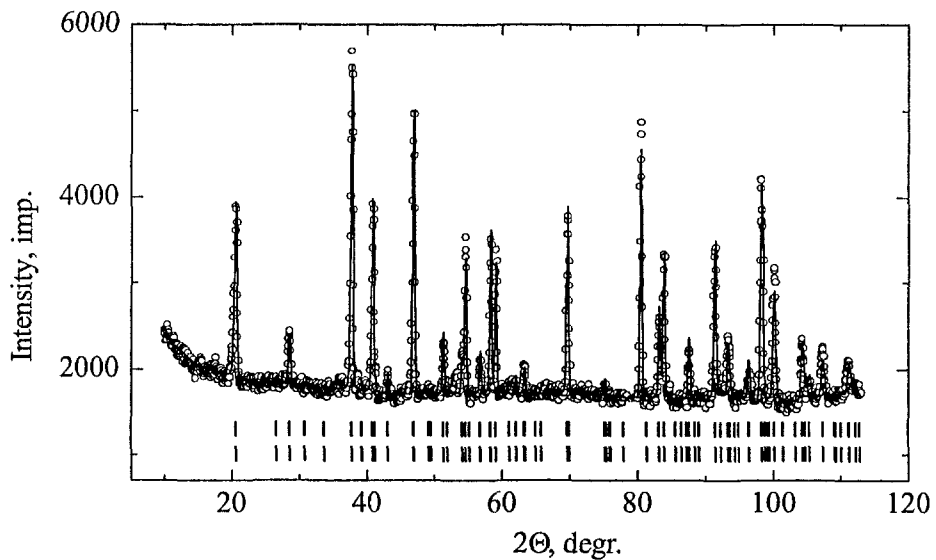


그림 2. 200 K에서 측정된 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 의 회절 결과

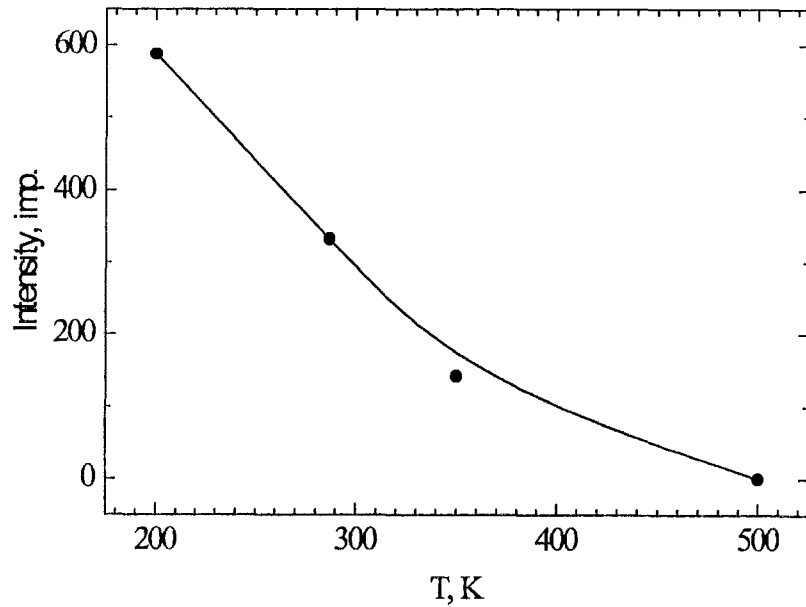


그림 3. 반강자성 피크 (101)의 온도 의존성

제 3 절 Ba_2CaIrO_6 의 자기구조 연구

높은 산소 분압을 이용하여 상압의 조건에서 만들 수 없는 높은 산화가를 가지는 산화물질을 합성하는 방법은 비교적 성공적인 결과를 보이고 있다. 이런 방법으로 합성된 높은 산화가를 가지는 물질은 낮은 산화가를 가지는 산화물과 비교하여 상대적으로 강한 공유결합 성질을 보이며 전자 비국소 현상을 보이는 임계격자 상수보다 작은 격자 상수를 가진다.

최근 이러한 방법을 이용하여 VI의 산화가를 가지는 Ba_2CaIrO_6 산화물을 성공적으로 합성할 수 있었다[3]. 참고로 지금까지 발견된 Ir의 산소가는 III, IV, V가 전부이다. 이 물질이외에도 Ca 대신 Sr이 치환된 물질

과 Ba 대신 Sr이 치환된 물질들도 같은 방법으로 합성되었으며, 이 물질들 또한 높은 산화가를 가짐이 밝혀졌다[4]. 이 물질들의 높은 산화가는 이 물질이 다른 Ir 산화물보다 강한 공유결합 성질을 가지고, 따라서 이 물질에서는 전자의 비국소화 현상이 존재할 것임을 추측할 수 있다. 하지만 이러한 전자의 비국소화 현상은 페로브스카이트 구조를 가지는 이 물질의 Ir과 Ca/Sr의 격자점 정렬에 의해서 억제되며, 전기저항이 작은 에너지 간격(약 0.1 eV)의 반도체 특성을 보이게 된다[4,5].

Ba₂CaIrO₆는 위에서 언급된 새로운 Ir 산화물 가운데서도 특히 높은 산화가를 가짐이 XANES와 EXAFS 등의 방법에 의해서 검증되었다[6]. 특히 이 물질의 구조는 입방 페로브스카이트 구조에서 Ca와 Ir 자리가 정렬함으로써 단위포의 부피가 8배 증가하게 된 간단한 구조를 가진다. 이런 구조에서 IrO₆ 팔면체의 Ir은 높은 결정전기장 갈라짐에 의해서 모든 전자가 비교적 국소화된 세 개의 t_{2g} 준위에 있게 된다. 이렇게 세 개의 5d 전자가 t_{2g} 준위를 채우는 전자배치 구조는 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 망간산화물의 CaMnO₃에서 Mn의 전자 배치와 같다.

이 물질의 자기적 성질은 super-exchange 상호작용에 의해서 영향을 받으며 Ir의 유효자기모멘트가 3.89 μ_B/f.u. 이다. 자기 감수율은 800에서 60 K까지 Curie-Weiss 경향을 보이다가 55 K에서 반강자성 상전이를 보인다[5]. 참고로 Ir과 같은 (t_{2g})³의 전자배치를 가지는 CaMnO₃ 또한 약 125 K에서 super-exchange 상호작용에 의한 반강자성 상전이를 보인다. Ba₂CaIrO₆ 이외에도 앞에서 언급한 높은 산화가를 가지는 Ir 산화물들이 모두 비교적 높은 반강자성 상전이로 보이는 현상을 가지고 있다.

이런 5d 전자를 가지는 Ir에서의 자기상전이 현상은 다음의 두 가지 점에서 특이하다. 기존의 전자구조에 대한 이해로는 전자가 3d에서 5d로 가면서 비국소화되며 이런 경우 자기 상전이를 가지기가 힘들게 된다고 알려져 있다. 그리고 Ba₂CaIrO₆에서 발견된 유효 자기모멘트가 매우 크며, 자기상전이 온도 또한 무기물에서 발견되는 자기상전이 온도에 비해

높은 편이다.

우리는 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 자기상전이를 이해하고 자기구조 분석을 위해서 한국 원자력 연구소(KAERI) 하나로센터에 설치된 고분해능 분말회절장치, HRPD(High Resolution Powder Diffractometer)를 사용하였다. 이 실험에 사용된 중성자의 파장은 단색화 장치인 게르마늄 단결정의 (331)면에 의해 결정된 $\lambda = 1.834 \text{ \AA}$ 을 사용하였다. 측정 범위(2θ)는 0° 에서 160° 이다. 실험 온도를 변화시키기 위하여 CCR(closed cycle refrigerator)을 사용하였다. 이 실험은 10에서 300K까지 10개의 온도 구간에서 측정되었다. 특히 Ir이 비교적 큰 흡수단면적($\sigma_{\text{흡수}} = 425 \text{ barn}$)을 가지고 있어 지름이 다른 두 개의 원통형 용기 사이에 시료를 넣어 실험하였다. 그리고 보다 자세한 자기구조 분석을 위하여 하나로보다 긴 파장의 중성자실험이 가능한 캐나다 AECL의 분말회절 장치인 DUALSPEC C2 분광기를 이용하였다. 사용한 파장은 실리콘 단결정 (3 1 1) 단색화 장치에서 나오는 2.37 \AA 을 사용하였다. 10에서 60 K까지의 온도 영역에서 측정하였다.

그림 4는 300 K에서 측정한 실험결과와 Rietveld 정련 결과를 보여준다. 50.5° , 77.9° , 95.9° 에서 보이는 피크는 불순물로에 의한 것으로 예상된다. 불순물에 의한 회절 피크들을 제외하면, 실험 결과에서 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 은 공간군 $Fm\bar{3}m$ 인 cubic 구조로 존재한다. 표 2에 정련으로 얻어진 원자의 위치, 격자 상수, 온도 인자 등을 정리하였다. 이렇게 얻은 이 물질의 격자상수는 $8.3587(3) \text{ \AA}$ 이다.

그림 5는 60과 10 K의 회절 결과를 비교한 것이다. 가장 아래 선은 두 온도 결과의 차이를 나타낸 것이다. 10 K에서 18° 부근에 작은 피크가 새로 나타남을 볼 수 있다. 이 피크의 면 지수는 (1 1 0)이다. 그 외에 60과 10 K의 차이는 존재하지 않는다. 따라서 우리는 입사 파장 1.834 \AA 을 이용한 회절 결과에서 자기 산란에 의한 피크는 하나의 피크만을 관찰하였다. 그림 6에서 이 피크의 온도 의존성을 확대하여 보여주고 있

다. 55 K에서 피크의 사라짐을 확인할 수 있다. 이 결과는 자기감수를 측정 결과[7]과 일치한다. 온도변화에 따른 피크의 강도의 변화를 보여주는 그림 7은 이러한 해석을 뒷받침한다.

자기 변화를 자세히 관찰하기 위해서 AECL의 DUALSPEC C2의 분광기에서 2.37 Å의 파장을 사용하여 측정하였다. 그림 8은 10에서 60 K의 회절 강도 변화를 보여준다. 이 결과는 (1 1 0)면과 (2 1 0) 면에 해당되는 새로운 피크가 온도의 감소에 따라 나타나고 있음을 보여준다. 이 두 피크의 회절 세기가 매우 작아서 정확한 자기 구조를 결정하기는 어려우나 반강자성 구조를 가짐을 알 수 있다.

표 2. 상온 중성자 회절 결과의 Rietveld 정련한 결과이다. Ba₂CaIrO₆의 공간군은 *Fm3m*이다.

Lattice Parameters				
	a (Å) = 8.3587(3)			
	V (Å ³) = 584.01(4)			
Atomic coordinates & Thermal Parameter				
	x	y	z	B
Ba	0.25000	0.25000	0.25000	0.293(5)
Ca	0.0000	0.0000	0.5927(5)	0.506(9)
Ir	0.50000	0.50000	0.50000	0.310(5)
O	0.2688(2)	0.0000	0.00000	0.768(4)
Reliability factors				
	R _p = 4.16 %			
	R _{wp} = 5.66 %			
	χ ² = 3.22			

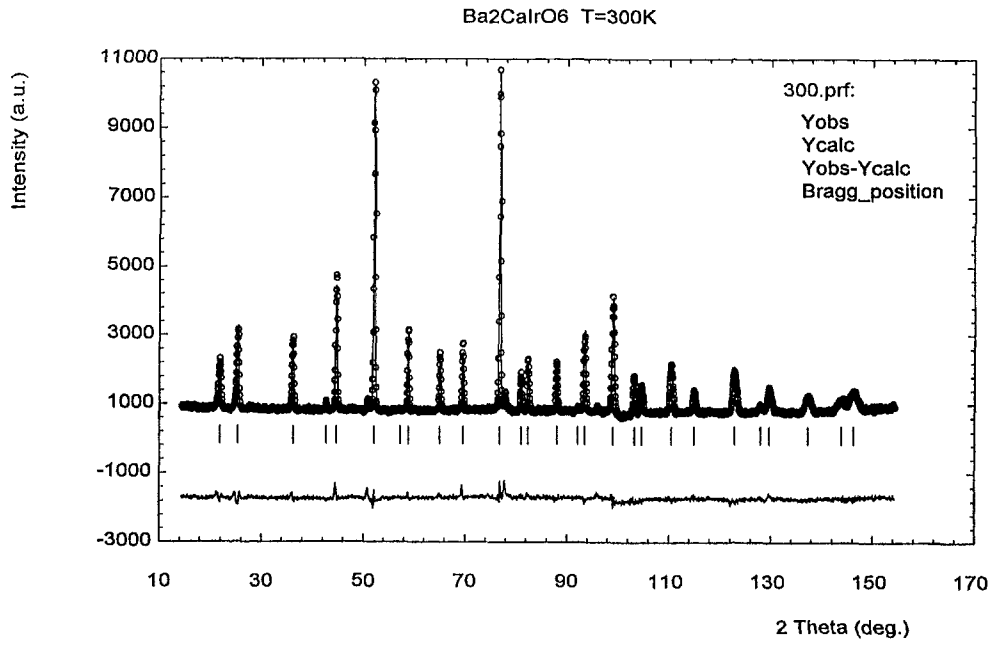


그림 4. 300 K의 Rietveld 정련결과

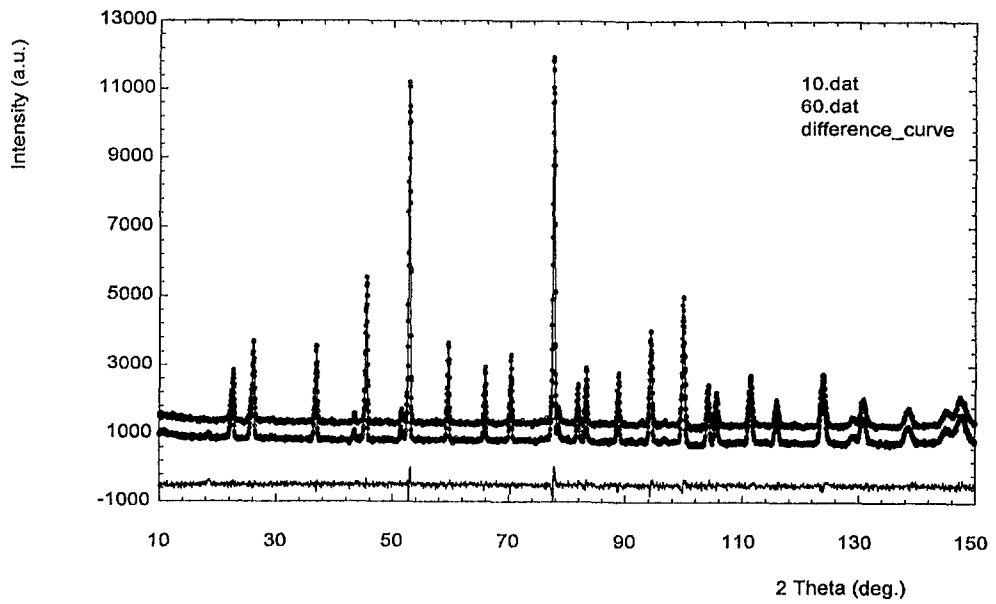


그림 5. 10과 60 K 실험결과

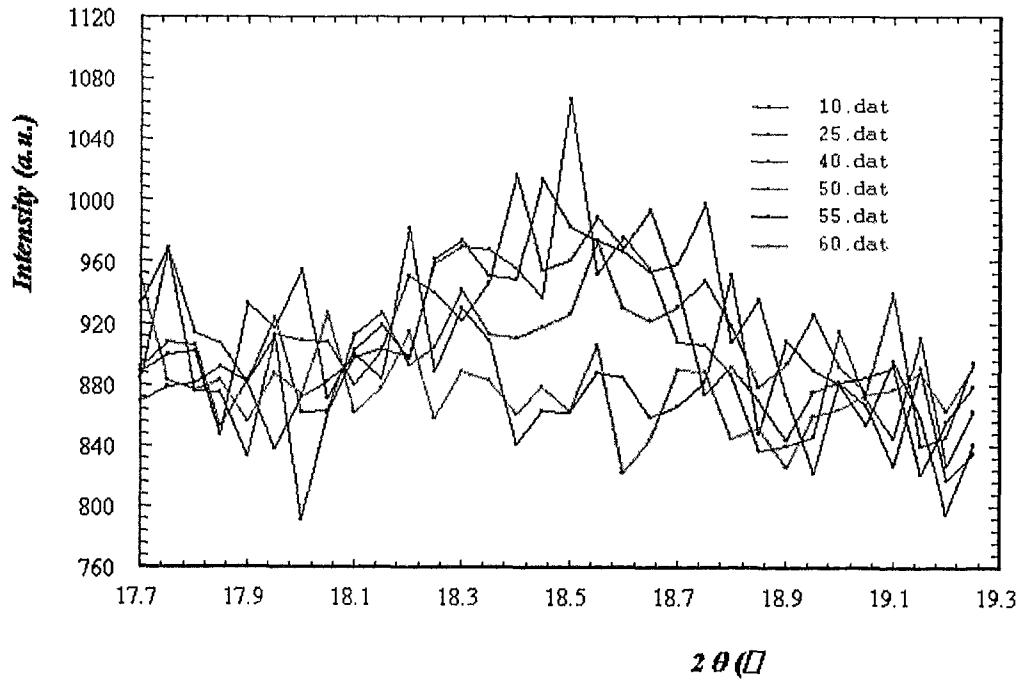


그림 6. 자기 피크의 온도 의존성

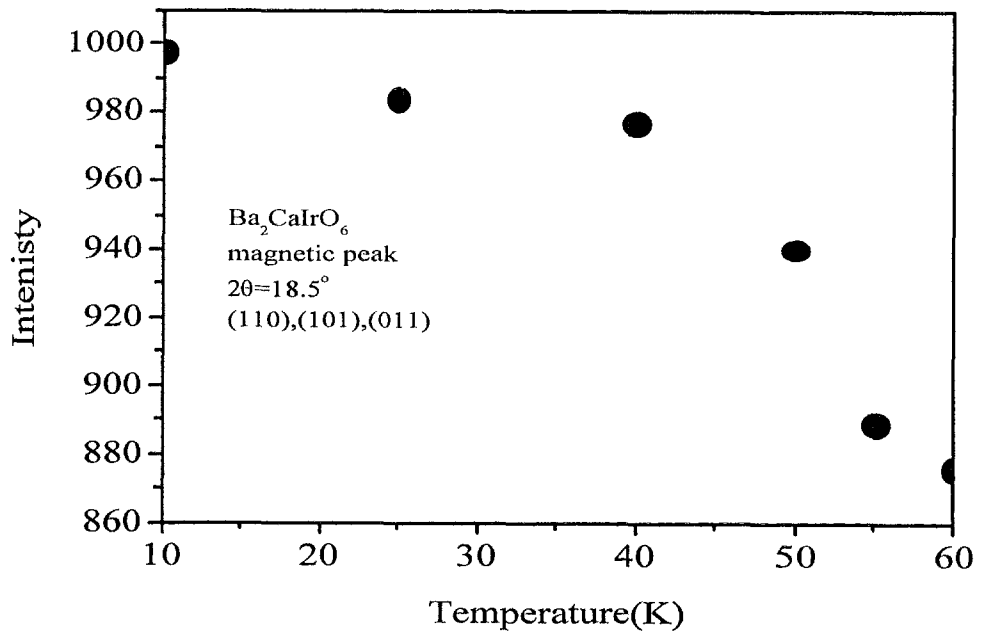


그림 7. 피크 높이의 대략적인 그림

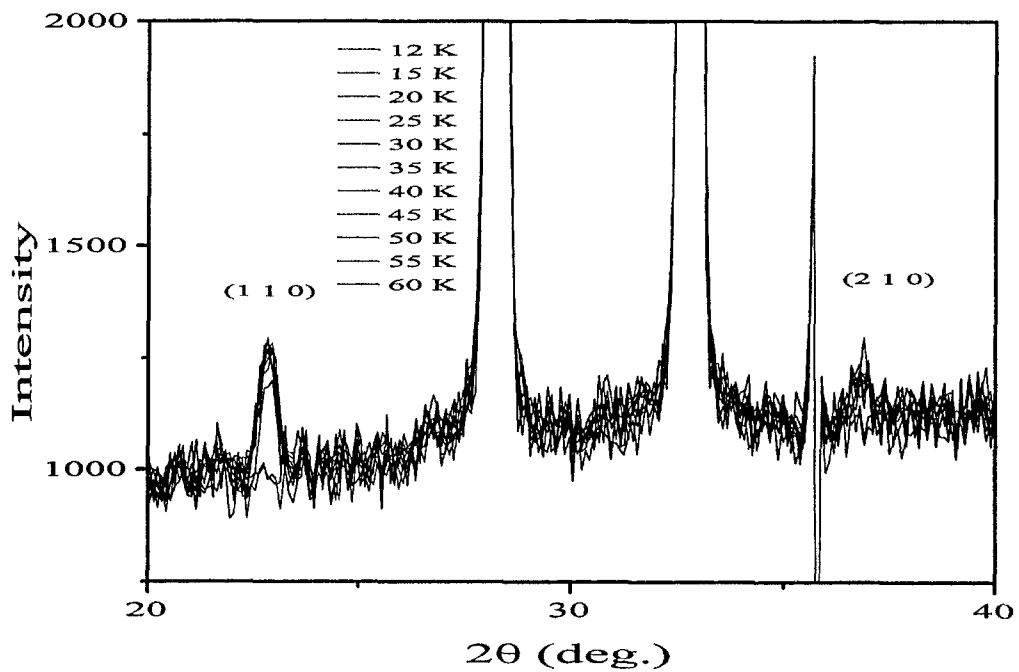


그림 8. 파장 2.37 Å를 이용한 중성자 회절의 온도 의존성

제 4 절 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 자기특성 연구

반강자성, 삼각형(triangles), 사면체(tetrahedra)를 기본으로 하는 격자 대칭성을 가지는 물질은 기하학적 찢찢매(geometrical frustration)을 설명할 수 있는 퍼텐셜을 가진다[8]. 이들 대칭성에서 모든 가장 가까운 이웃의 반강자성 결합은 불가능하며 서로 다른 이웃 쌍에 의해 얻어진 다른 바닥 상태는 서로 경쟁한다. 이들 경쟁하는 상호작용은 물리적으로 큰 흥미로움을 주고 이에 대해 활발한 연구가 최근 진행되고 있다. 이 경쟁은 일반적인 스핀유리(conventional spin glasses)[9]의 경우처럼 long-range 상호작용과 화학적 무질서(chemical disorder)의 조합에 의한 것과 매우 비슷한 점이 있다.

pyrochlore-산화물 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 는 면심입방구조를 가진다[10]. eightfold 산소 좌표를 가지는 A 위치는 3개의 희토류 금속으로 구성되고, sixfold 산소 좌표를 가지는 B 위치는 4개의 전이금속으로 구성된다. A와 B 위치는 모퉁이 공유(corner-sharing) 사면체의 버금살창(sublattice)을 형성한다. 가장 가까운 A와 B 위치들 사이의 상호작용이 반강자성이며 frustration과 특이한 자기특성을 가지는 퍼텐셜이 존재한다.

기하학적인 찢찢매는 pyrochlore의 자기특징은 스핀유리 현상이 보인다는 것이다. Dunsiger *et al.*은 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 μSR 를 측정으로부터 이 스핀유리 상태를 관찰하였다[11]. 그리고 Gardner *et al.*은 중성자 산란을 이용하여 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 스핀유리 상태를 연구하였다[12]. 다른 한편으로 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 중성자 회절 연구는 이 물질이 저온에서 Nd 자기모멘트와 Mo 자기모멘트의 정렬에 의한 준강자성(ferrimagnetism)을 가짐을 보였다[13].

본 연구는 $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 R 위치에 Sm으로 치환된 경우인 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 직류와 교류 자기자화율으로 Mo와 Sm 사이의 상관관계를 이해하고자 하였다.

시료의 직류 자화율 측정은 Quantum Design의 초전도 양자 간섭(Superconducting Quantum Interference Device: SQUID)를 이용하여 측정하였다. 그리고 Quantum Design의 물성측정장치(Physical Property Measurement System)을 이용하여 교류 자화율의 온도(5에서 150 K)와 주파수(100에서 10000 Hz) 의존성을 연구하였다.

그림 9는 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 zero-field cooled(ZFC)와 field-cooled (FC)의 직류 자기화 결과이다. 그림에서 보여주는 것처럼 ZFC와 FC 직류 자기화는 70 K 부근에서 온도가 감소함에 따라 증가한다. 강자성 상전이가 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 ZFC 자기화는 30 K에서 피크를 보이지만, FC 자기화는 작은 hump를 보인다. 이 결과는 30 K 이하의 온도에서 자기 상태의 변화를 의미한다. 직류 자기화 결과에서 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 이 두 개 다른 자기상을 가짐을 알 수 있다.

직류 자기화 결과에서 보여진 피크의 의미를 이해하기 위해서 100 Hz에서 10.0 KHz까지 주파수를 변화시키면서 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 교류 자기 자화율을 측정하였다. 그림 10는 100 K 이하에서 측정한 교류 자기자화율의 실수 부분이다. 이 결과는 60 K 부근에서 피크를 보이고 있으며 이는 직류 자기화 결과에서 얻어진 강자성 상전이에 의한 것이다. 또한 40 K에서 다른 hump를 볼 수 있다. 이 결과는 새로운 자기 상태의 존재를 의미한다. 특히 60 K 이하에서 강한 주파수 의존성을 가지고 있다. 이런 주파수 의존성은 교류 자기 자화율의 imaginary 결과에서 잘 보여진다(그림 11).

그림 12는 10 K에서 시간에 따른 자기 모멘트의 변화를 보여주는 결과이다. 시간 축은 로그-스케일(log-scale)이다. 시간에 따라 자기모멘트가 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 자기 상태가 계속적으로 변화함을 의미한다. 이 결과로부터 우리는 30 K 이하에서 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 자기 상태가 강자성 뿐만 아니라 긴영역정렬(long range order)이 아닌 스핀유리 상태를 같이 가짐을 알 수 있다.

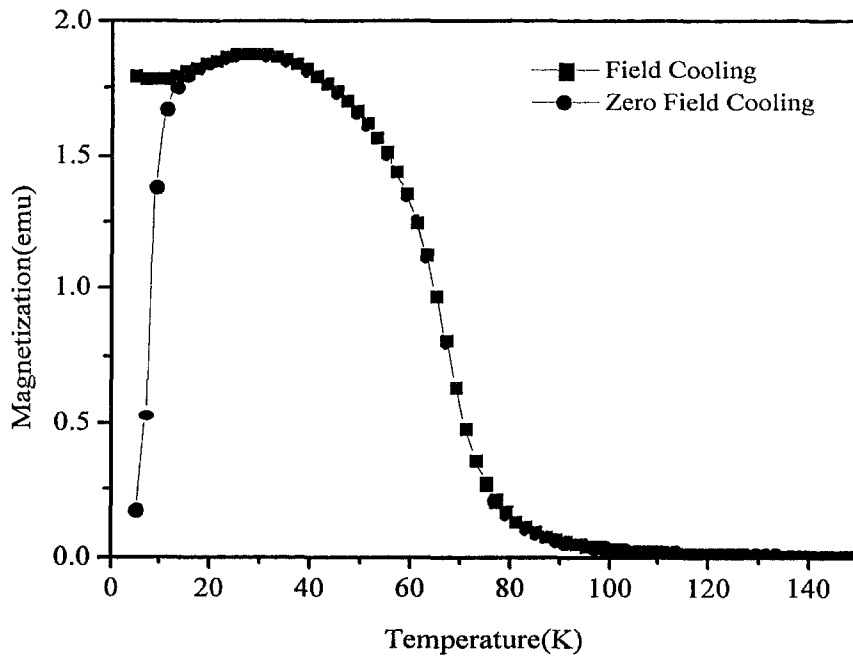


그림 9. 1000 Oe의 자기장을 적용한 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 직류 자기자화율의 온도 의존성

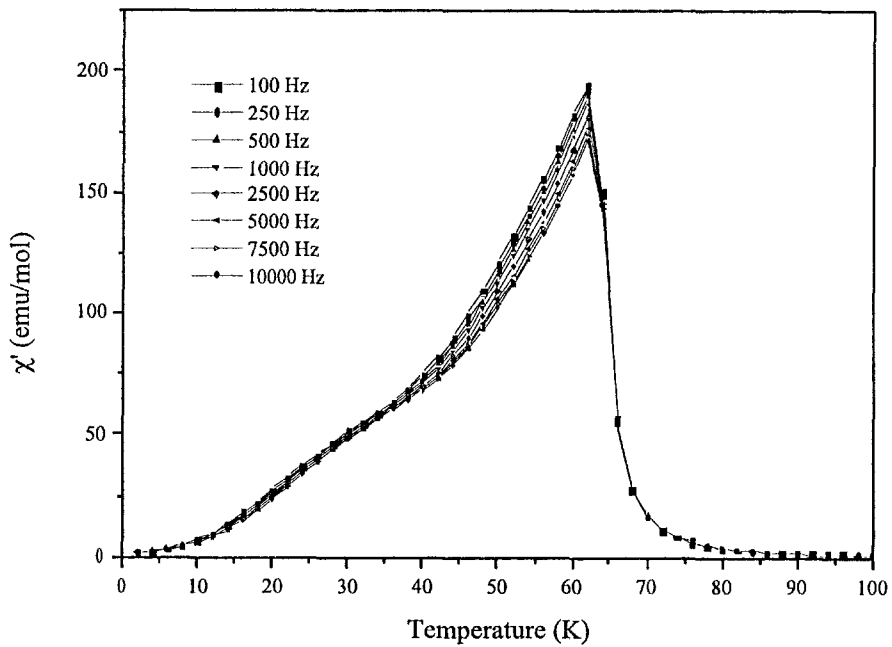


그림 10. driving field 4 Oe, 주파수 $f = 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 7500, 10000$ Hz에 대한 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 교류 자기자화율 실수 부분 온도의 의존성

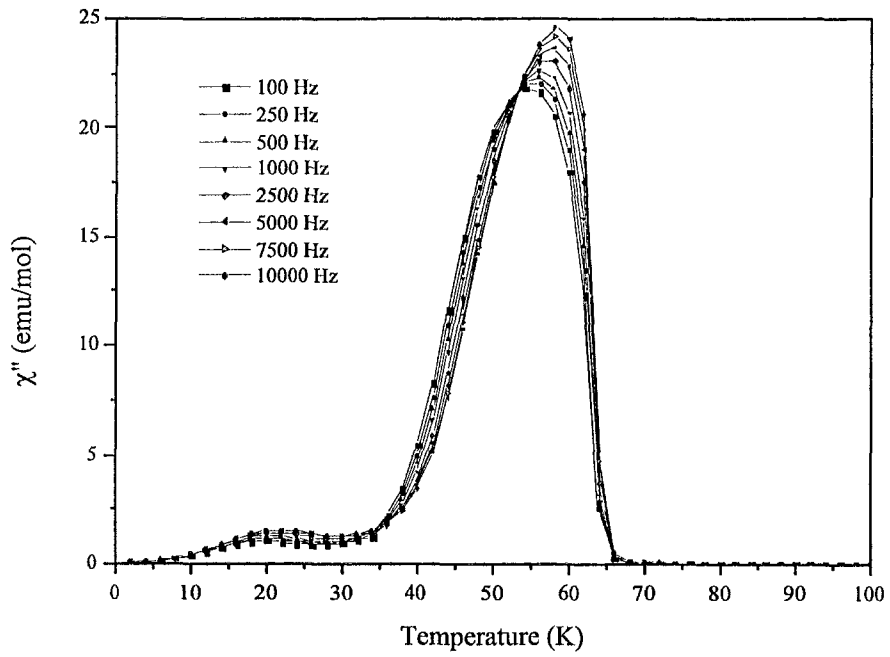


그림 11. driving field 4 Oe, 주파수 $f = 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 7500, 10000$ Hz에 대한 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 교류 자기자화율 허수부분의 온도 의존성

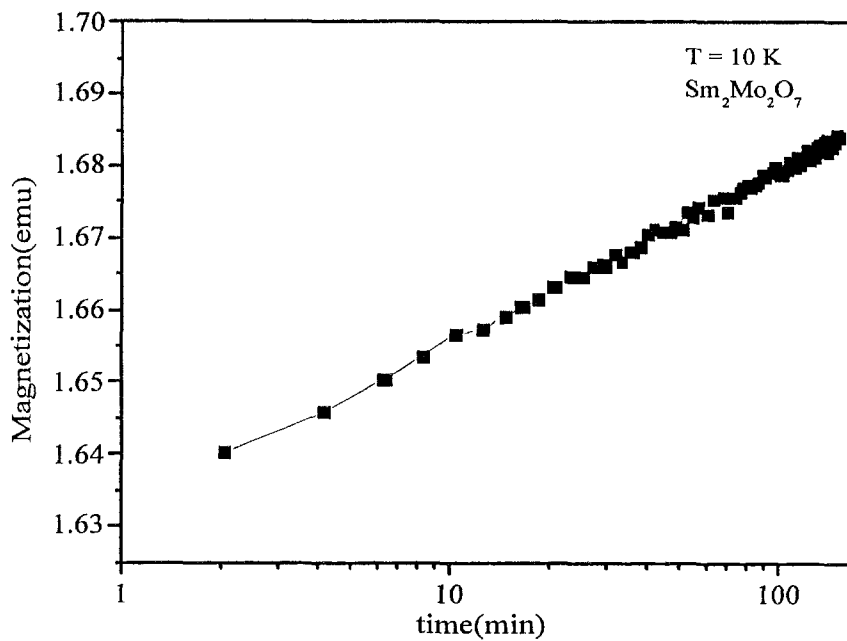


그림 12. $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 relaxation 실험 결과

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 연구에서는 크게 세 가지 연구영역에 걸쳐서 연구를 수행하였다. 먼저 강한 중성자 흡수원소를 포함하는 물질에 대한 중성자 회절법을 개발하는 것이다. 두 번째로 이를 이용하여 Sm과 Ir 화합물의 중성자 회절실험을 통하여 자기구조와 격자구조에 대한 연구를 수행하는 것이었다. 세 번째로 앞으로 이 연구방법을 보다 폭넓게 사용하기 위한 연구로서 새로운 Sm 시료의 기초물성을 연구하는 것이었다.

먼저 본 연구진은 강한 중성자 흡수체의 중성자 회절방법을 두 가지 방향으로 시도하였다. 두 방법 모두 중성자의 선형감쇠계수를 이용하는 것으로 하나는 시료의 실제 두께를 조정하는 방법이고 다른 하나는 Al 분말 등을 이용하여 효과적으로 시료의 두께를 조절하는 것이었다. 우리는 두 방법을 사용하여 각각 $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 과 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 자기구조 및 결정구조를 연구하였다. 두 가지 방법 모두 매우 성공적이었으며, 우리는 이들 두 시료의 자기구조를 쉽게 결정할 수 있었다. 중성자 흡수에 의한 특징적인 background 신호의 모양도 나타나지 않았다. 마지막으로 우리는 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 장기적인 중성자 회절 연구를 위하여 본 연구에서 기초물성을 측정하였다.

본 연구는 비교적 성공적으로 수행되었다고 자체 평가하고 있다. 특히, $\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ 과 $\text{Ba}_2\text{CaIrO}_6$ 의 자기구조연구 결과와 $\text{Sm}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 의 기초물성 연구결과는 현재 논문으로 발표할 계획이다. 본 연구진이 하나로에서 수행한 연구결과로부터 다른 연구진이 이와 유사한 물질에 대한 중성자 회절연구 가능성을 확인받은 것은 매우 큰 대외기여도라고 본다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

우리는 본 연구에서 수행한 결과로부터 앞으로 보다 다양한 자성재료에 대한 중성자 회절연구를 수행할 수 있는 기반을 마련했다고 본다. 이를 출발점으로 장기적으로 중성자 흡수체를 포함하는 다른 물질에 대한 중성자 회절연구를 진행해 갈 예정이다.

제 6 장 참고문헌

- [1] R. Welter, G. Venturini, D. Furchart, and B. Malaman, *J. Alloys Compounds* **191**, 263 (1993).
- [2] E. V. Sampathkumaran, R.S. Chaughule, K.V. Gopalakrishnan, S.K. Malik, and R. Vijayaraghavan, *Mater. Res. Bull.* **18**, 35 (1983).
- [3] Duk-Young Jung *et al.*, *Eur. J. Solid State Chem.* **30**, 1025 (1993).
- [4] G. Demazeau and Duk-Young Jung, *Eur. J. Solid State Chem.*, **32**, 383 (1995).
- [5] Duk-Young Jung and G. Demazeau, *J. Solid State Chem.*, **115**, 447 (1995).
- [6] Jin-Ho Choy, Duk-Young Jung *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8557 (1995).
- [7] G. Demazeru, Duk-Young Jung *et al.*, *Solid State Commun.* **85**, 479 (1993).
- [8] A. P. Ramirez. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**. 453 (1994); *ibid*, *Magnetic Systems with Competing Interaction*, edited by H. T. Diep (World Scientific, Singapore, 1994); P. Shiffer and A. P. Ramirez, *Comments Condes. Matter Phys.* **18**, 21 (1996).
- [9] J. A. Mydosh, *Spin Glasses* (Taylor and Francis, London, 1993)
- [10] M. A. Subramanian, G. Avramudan, and G.V. Subba Rao, *Solid State Chem.* **15**, 55 (1983).
- [11] S. R. Dunsigera, *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 9019 (1996).
- [12] J. S. Gardner, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 211 (1999).
- [13] J. E. Greedan, J. N. Reimers, S. V. Stager, and S. L. Penny, *Phys. Rev. B* **43**, 5682 (1991).