

자성소재 연구를 위한 중성자산란 입문

정재홍 · 이상현 · 박제근*

서울대 물리천문학부, 복합다체계물성연구센터(CSCMR), 서울시 관악구 대학로 599, 151-747

(2012년 6월 4일 받음, 2012년 6월 19일 최종수정본 받음, 2012년 6월 19일 게재확정)

수 Å의 파장과 수 meV에서 수백 meV의 에너지를 가지는 중성자는 물질의 구조와 동역학을 연구하는데 적절한 특징을 가지고 있다. 이런 중성자 산란은 지난 60여년 동안 발전되어 이제는 응집물질물리학을 비롯한 다양한 재료과학 분야에서 대표적이고 핵심적인 실험방법으로 자리잡았다. 본고에서는 이런 중성자 산란을 이용한 구조 및 동역학 연구의 기본 원리를 설명하고 간단한 예를 제시한다.

주제어 : 중성자 회절, 비탄성 중성자 산란, 구조, 동역학

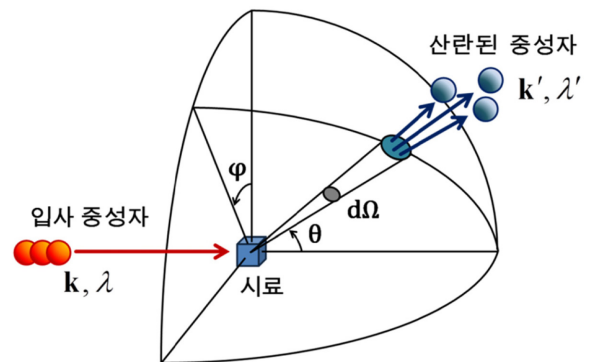
I. 서 론

물질의 고체상태를 연구하는 응집물질물리학이란 넓은 의미에서 고체상태에서 발견되는 다양한 상전이를 이해하는 것이 목적이다. 이런 물질의 상전이는 수없이 많은 모습에도 불구하고 기본적으로 격자(lattice), 전하(charge), 스핀(spin), 궤도(orbital)의 네 가지 자유도에 기반하여 이해할 수 있다. 이중 스핀과 궤도는 자성과 밀접한 연관이 있으며, 자성재료의 연구는 이런 스핀과 궤도의 구조와 동역학을 이해하는 것이라고 해도 과언이 아니다. 예를 들면, 물질 내 전자의 스핀이 어떻게 배열되는가에 따라 상자성, 강자성, 반강자성이 일어나고, 다른 자유도와 결합하면 스핀-격자 상호작용, 스핀-궤도 상호작용 등 복잡한 현상이 일어난다.

이런 다양한 현상을 설명하기 위해서는 물질의 격자 구조 뿐만 아니라 자성 구조 및 미시적 동역학에 대해서도 다각도로 접근하여야 한다. 물질의 구조를 연구하는 전통적 방법에는 X-선 산란, 중성자 산란 등이 있고, 동역학 연구에는 라만 분광법, 중성자 산란 분광법 등이 있다. 본고에서는 자성소재 연구에서 중요한 중성자 산란의 기본 원리를 설명하고 이를 이용한 연구의 구체적인 예를 들고자 한다. 보다 다양한 중성자 산란의 소개와 한국원자력연구원 연구용원자로 하나로에 설치된 장치에 대한 설명은 한국물리학회에서 발행하는 물리학과 첨단기술에 실린 글들을 읽어 보기를 권한다[1].

II. 중성자 산란의 기본원리

Fig. 1은 중성자 산란 실험의 원리를 나타낸 모식도로서 이



$$\text{이중미분 산란단면적} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \langle k' \lambda' | V | k \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda'} - E_{\lambda})$$

Fig. 1. (Color online) It illustrates the principle of neutron scattering.

그림에서 입사한 중성자는 물질과 상호작용하여 에너지, 운동량, 스핀의 상태가 바뀌고, 산란된 중성자의 이러한 상태변화를 측정하면 물질의 여러 가지 특성을 연구할 수 있다. 고체 내에서 원자, 분자들은 수 Å~수십 Å의 주기적인 배열을 하고, 이러한 구조를 정밀하게 보기 위해서는 수 Å 정도의 파장을 가지는 빔이 필요하다. 이런 이유로 우리는 물질의 구조를 연구하기 위해 X-선, 중성자 빔 등을 사용하는데, 자성체를 연구하는 데에는 중성자가 가장 효율적이다. 최근 X-선 산란을 이용한 연구방법이 발전되어서 조금씩 X-선을 이용한 자기구조 연구가 이루어지고 있지만 아직도 거의 대부분의 자기구조 연구는 중성자산란을 이용하여 이루어지고 있다. 참고로 X-선을 이용한 자기구조 연구가 유용한 예로는 Gd, Ir 등과 같이 중성자 흡수 단면적이 큰 물질과 적절한 크기를 가지는 단결정 시료를 얻기가 어려운 경우가 해당된다.

X-선이 고체 내의 원자들을 감싸고 있는 전자구름과 전자기력을 매개로 하여 산란되는 것과는 달리 중성자는 고체 내

*Tel: (02) 880-6613, E-mail: jgpark10@snu.ac.kr

의 원자핵과 Fermi potential로 기술되는 강한 핵력을 매개로 하여 산란된다. 또한 중성자는 스핀을 가지기 때문에 전자의 스핀에 의해서 산란된다. 따라서 X-선의 산란단면적은 원자번호의 제곱에 비례하기 때문에 비교적 원자번호가 작은, 즉 수소나 리튬과 같이 가벼운 원자들을 관찰하기 어렵고 더욱이 원자번호는 같지만 질량수가 다른 동위원소는 구분할 수 없다. 이에 비해 중성자의 산란단면적은 핵스핀에 따라 달라지므로 리튬, 산소와 같은 상대적으로 가벼운 원자를 관측하기에 유리하고 원자번호가 비슷한 원자간에 구별이 쉬우며 동위원소의 구분이 가능하다(Fig. 2 참조). 자성체 연구에 있어서 중성자 산란은 현재까지 알려진 실험방법 중 자기구조를 결정할 수 있는 가장 강력한 실험방법이며, 다른 측정 방법과 달리 자기장을 걸지 않고 자발자화(spontaneous magnetization)를 측정할 수 있다.

III. 탄성 중성자 산란

물질의 결정구조와 자기구조를 연구하는 방법으로 탄성중성자 산란 또는 중성자회절 실험이 있다. 중성자도 X-선과 마찬가지로 드브로이의 물질파에 의해 일정한 파장을 가지는 파동으로 기술할 수 있다. 고체에 입사한 중성자나 X-선은 공통적으로 브래그 법칙(Bragg law)을 만족하는 산란각으로 산란된다. 일정한 파장을 갖는 중성자 빔의 입사각도를 변화시키면 밀러 인덱스(Miller index)에 의해 정의되는 면간 거리에 따라 회절피크(diffraction peak)가 검출된다. 이렇게 얻은 회절피크의 위치와 세기, 모양을 분석하면 물질의 구조 및 원자의 종류와 위치 등을 알아낼 수 있다.

회절피크의 위치는 고체의 격자상수에 의해 결정되는데, 물질이 속하는 결정군에 따라 특정 산란면이 소멸되기도 한다. 예를 들어 체심입방구조(body centered cubic)의 경우 $h+k+l=$ 홀수를 만족하는 면의 회절피크는 사라지고, 면심입방구조(face centered cubic)의 경우 h, k, l 이 모두 짝수이거나 모두 홀수인 면만 살아남는다. 피크의 세기는 결정구조 속의 원자의 종류와 위치, 열진동, 흡수계수 등에 의해 변화하고, 피크의 모양은 회절장치의 특성 또는 물질의 미세구조에 의해 영향을 받는다.

중성자회절 연구에서 결정구조와 자기구조가 어떻게 측정되는 지에 대한 이해를 돕기 위하여 Fig. 3에 몇 가지 중성자 분말회절실험 결과의 시뮬네이션(simulation)을 보여주고 있다. 이 시뮬네이션에는 한국원자력연구원의 하나로(HANARO)에 있는 고분해능 분말회절장치(High Resolution Powder Diffractometer)의 파장($\lambda = 1.834 \text{ \AA}$)과 장치변수(U, V, W)를 사용하였고, 시료로는 망간원자(Mn^{4+})가 격자상수가 3 \AA 인 가상의 단순입방구조(simple cubic)를 가지는 경우를 가정하였다. 그림에서 검은 선은 결정구조에 의한 결과이고, 빨간 선은 자기구조에 의한 결과를 나타낸다.

Fig. 3a와 같은 상자성(paramagnetic) 상태에서는 각 이온이 갖는 스핀의 방향이 무질서하여 특정한 자기구조를 갖지 않기 때문에 결정구조에 의한 회절피크만 관측된다. 시료의 온도를 낮추어서 스핀 배열이 특정한 구조를 이루면 이에 따른 자기회절피크가 추가로 관측된다. 이러한 자기구조의 격자상수가 결정구조의 격자상수와 정수배 관계에 있는 경우를 이맞는(commensurate) 구조라고 하고, 그렇지 않은 경우를 이안맞는(incommensurate) 구조라고 한다. 이러한 자기구조의 격자상수는 결정구조의 격자상수를 기준으로 자기전파벡터(propagating vector) \mathbf{k} 로 표현하기도 한다. 예를 들어 자기구조의 c 축 방향 격자상수가 결정구조의 2배인 경우 자기전파벡터 $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ 0.5)$ 로 나타낼 수 있다. 자기피크의 위치는 자기구조의 격자상수에 의해 결정된다. Fig. 3b와 같이 강자성

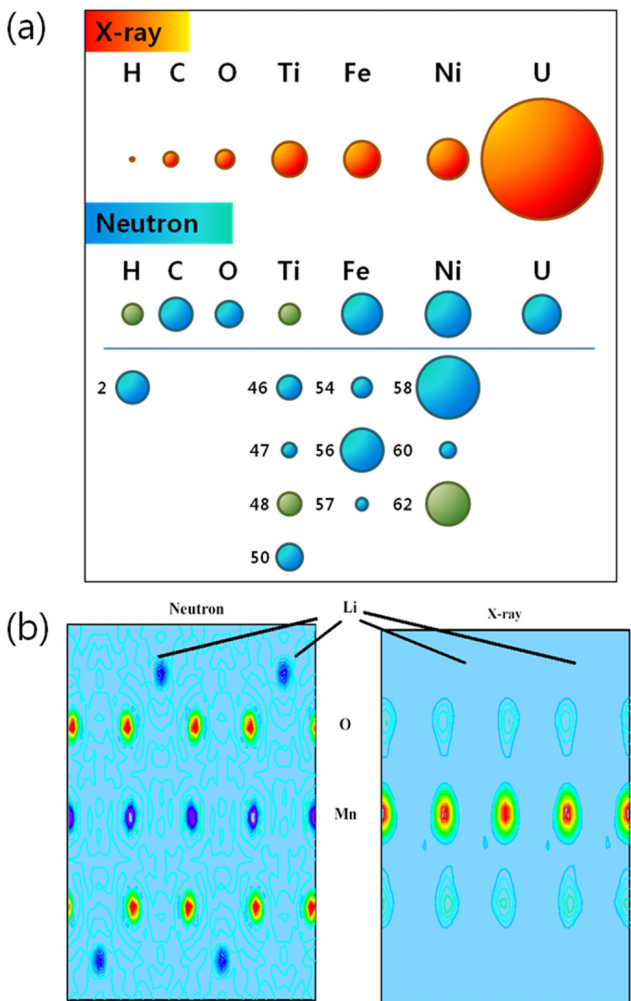


Fig. 2. (Color online) (a) Element dependence of scattering cross-section for X-ray and neutron, adapted from Ref. 2. (b) It shows the density map of LiMn_2O_4 as obtained by (left) neutron diffraction and (right) X-ray diffraction [3].

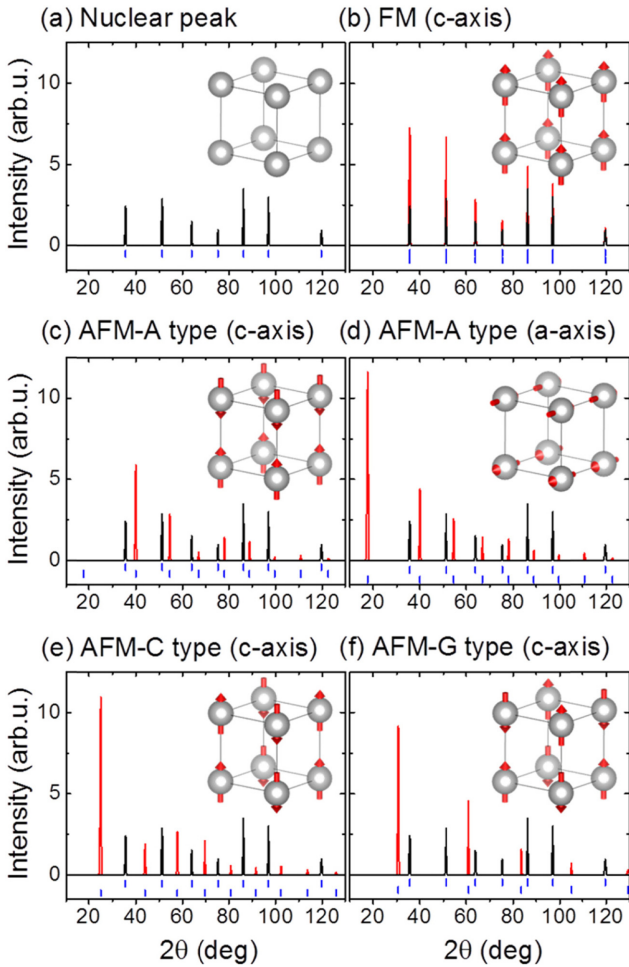


Fig. 3. (Color online) Simulation of nuclear (black) and magnetic (red) Bragg peaks for several model systems.

체인 경우 스핀 배열의 주기성이 결정구조의 주기성과 같으므로 결정피크와 같은 위치에서 자기피크가 나타난다. 높은 각으로 갈수록 자기피크의 기여도가 줄어드는 이유는 자성 폼팩터가 감소하기 때문이다. 반강자성체의 경우 자기단위셀이 결정학적 단위셀보다 커져 결정피크 주변에 새로운 피크가 생성된다. Fig. 3c~3f는 반강자성체의 대표적인 자기구조인 A, C, G-type에 대해 모의 실험한 결과이며, 각각 자기전파벡터 $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ 0.5)$, $(0.5 \ 0 \ 0)$, $(0.5 \ 0.5 \ 0)$, $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ 인 경우로 자기구조에 따라 자기피크의 위치가 서로 다르게 나온다. 또한 Fig. 3c와 3d를 비교해보면 같은 A-type 반강자성 구조로 자기피크의 위치는 같지만, 스핀의 정렬방향에 따라 회절강도가 차이가 난다는 것을 알 수 있다. 이렇게 중성자 회절면의 법선 방향과 고체 내 스핀의 방향이 수직할 때 자기피크의 세기에 더 많이 기여하기 때문에, 자기피크 회절강도로부터 스핀의 정렬방향을 알 수 있다.

이러한 중성자회절은 고체물리 및 재료과학에서 중추적인 역할을 담당하고 있다. 중성자 회절을 이용한 대표적인 예로

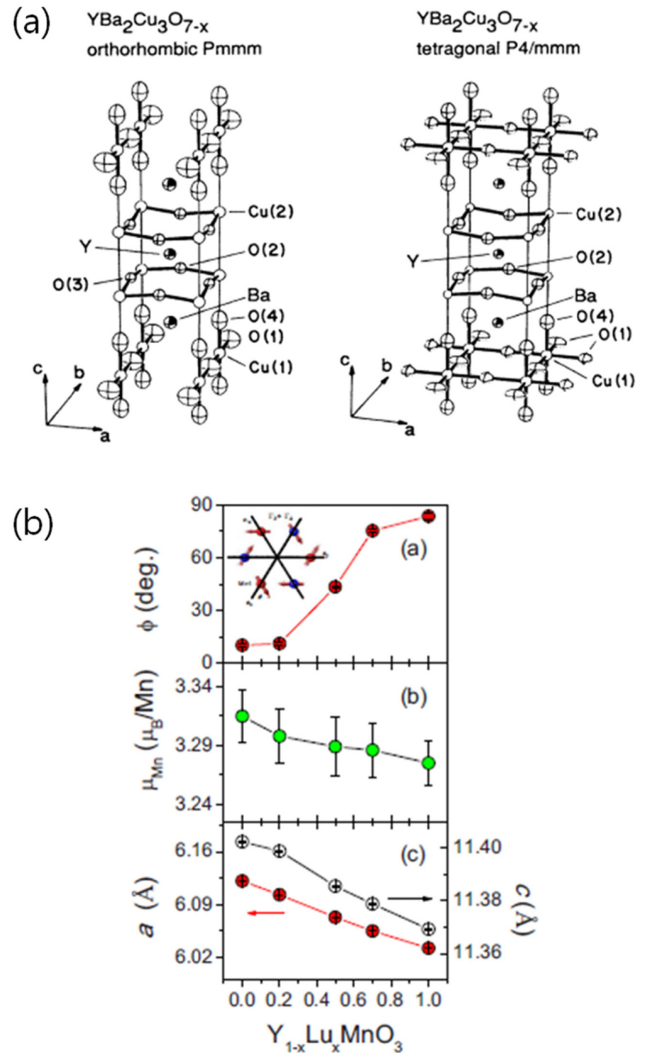


Fig. 4. (Color online) Examples of neutron diffraction results: (a) crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [5] and (b) doping dependence of magnetic structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ [6].

는 80년대 중반에 발견된 고온초전도체 물질의 결정구조를 밝힌 것을 들 수 있다. 고온초전도 연구 초기에서 가장 중요한 문제 가운데 하나가 이들 고온초전도체의 결정구조를 밝히는 것이었다. 1987년 당시 미국 Argonne 국립연구소에 있던 J. D. Jorgensen 그룹은 구리산화물 고온초전도체 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)에 대해 온도 및 산소 분압 변화에 따른 중성자회절실험을 수행하였다[4, 5]. 이런 체계적인 연구를 통하여 Jorgensen 그룹은 산소분위기에서 온도를 높이면 700 °C 부근에서 사방정계(orthorhombic)에서 정방정계(tetragonal)로 구조 상전이기가 나타나며, 고온의 정방정계 구조에서는 초전도현상이 나타나지 않는다는 사실을 밝혀낼 수 있었다(Fig. 4a 참조). 또한 비슷한 결과를 고온에서 물질을 갑자기 식혀 상온에서 정방정계 구조를 가지게 한 경우에서도 발견할 수 있었다. 또한 Jorgensen 그룹은 당시로는 초정밀

중성자회절 연구를 수행하여 이들 물질에서 온도가 증가함에 따라 사방정계 구조에서 산소원자가 결정구조의 (0 0.5 0) 위치를 차지하다가 빈 공간이었던 (0.5 0 0) 위치에도 산소원자가 채워지고, 이에 따라 b축 방향으로 형성되어 있던 Cu-O 사슬(chain) 구조가 망가지는 것을 관찰하였으며, 이런 Cu-O 사슬이 초전도 현상을 일으키는 주된 구조요소임을 밝힐 수 있었다. 이렇게 Jorgensen은 중성자 회절실험을 통해 X-선으로는 관찰하기 힘든 산소원자의 위치를 정확히 결정하여 YBCO 초전도 상전이에서 Cu-O 사슬의 역할이 중요하다는 것을 최초로 밝혔다.

본 연구진은 다중강성 물질 $Y_{1-x}Lu_xMnO_3$ 에 대해 비자성 원자인 Y과 Lu 도핑에 따른 결정구조 및 자기구조의 변화를 중성자회절실험으로부터 관측하였다[6]. 도핑에 따른 화학적 압력은 Mn의 위치 변화와 반강자성 상전이 온도의 변화, 자기구조의 변화 등을 초래하였다(Fig. 4b 참조). 우리는 이로부터 스핀-격자 결합이 이 물질의 다중강성을 설명하는데 중요하다는 것을 알 수 있었다[7].

IV. 비탄성 중성자 산란

물질의 동역학 연구는 고온초전도체, 다중강성 물질, 포논-마그논 상호작용, 양자 자성체 등 많은 응집물질 물리문제를 이해하는데 중요한 역할을 한다. 최근에는 방사광 X-선을 이용한 비탄성 산란법이 개발되었지만 여전히 많은 분야에서 물질의 동역학 연구에 거의 유일한 방법이 비탄성 중성자 산란이다. 비탄성 중성자 산란 실험을 통해 측정되는 중성자의 양은 이중미분 산란단면적이라는 양으로 정의할 수 있고, 이는

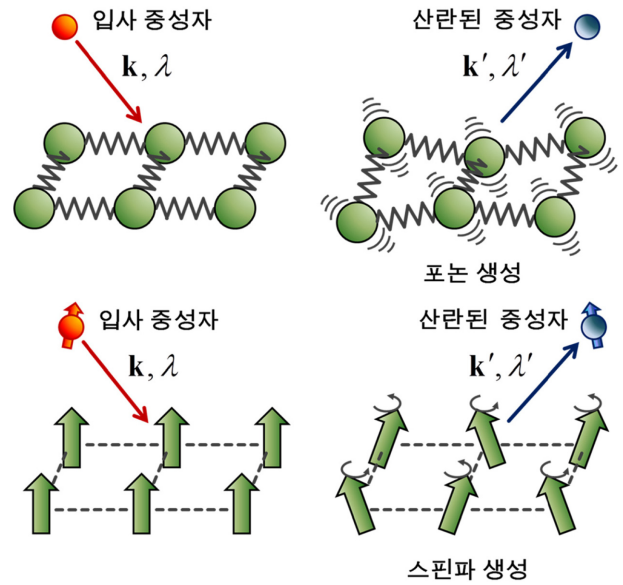


Fig. 6. (Color online) Schematic diagrams illustrating how neutrons interact with phonon and magnon.

양자역학적으로 페르미 황금률을 따른다. 동역학을 연구하는데 있어 비탄성 중성자 산란법이 다른 실험 방법보다 더 뛰어난 이유는 매우 넓은 운동량과 에너지 영역을 측정할 수 있기 때문이다(Fig. 5 참조). 이중미분 산란단면적은 이론적으로 중요한 일반화 감수율(generalized susceptibility)과 밀접한 연관이 있다. 중성자 산란을 이용하여 일반화 감수율을 넓은 운동량-에너지 영역에서 측정할 수 있다는 것은 푸리에 변환을 통하여 공간과 시간에서 정의되는 짝상관함수(pair correlation function)를 매우 정밀하게 얻을 수 있다는 것을 뜻한다. 비탄성 중성자 산란을 이용하면 포논 또는 스핀파를 측정할 수 있는데 Fig. 6에서는 이런 실험의 기본 원리를 보여주고 있다. Fig. 6에서 입사 중성자와 산란된 중성자의 운동량과 스핀의 차이를 측정하면 물질 내부에서 생성되거나 소멸된 포논 또는 스핀파 등과 같은 들뜸(excitation)의 운동량, 스핀 상태에 대해 알 수 있다.

비탄성 중성자 산란장치는 사용 목적과 특성에 따라 크게 네 가지로 나눌 수 있다. 전통적으로 단결정 시료 연구에 많이 사용된 삼축분광장치(Triple-Axis Spectrometer)와 최근 매우 넓은 분야에서 이용되고 있는 비행시간분광장치(Time-of-Flight spectrometer)가 대표적이다. 그리고 무른 물질이나 비정질 물질 등을 연구하는 데에 주로 사용하는 중성자 스핀-에코 분광장치(Spin-Echo Spectrometer)와 후방산란 분광장치(Backscattering Spectrometer)가 있다. 특히 비행시간분광장치의 경우 장치를 개발하는 데 있어 중요한 고난도의 기술이 수반되는 어려움이 있지만, 가장 발전된 형태의 장치로서 물리학뿐 아니라 화학, 생명과학, 공학 등의 많은 분야에 이용

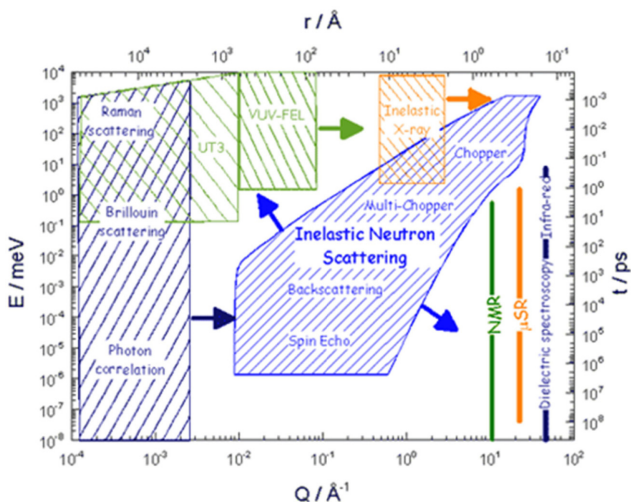


Fig. 5. (Color online) It shows energy-momentum coverage of the inelastic neutron scattering technique and compare it with those for other experimental techniques [8].

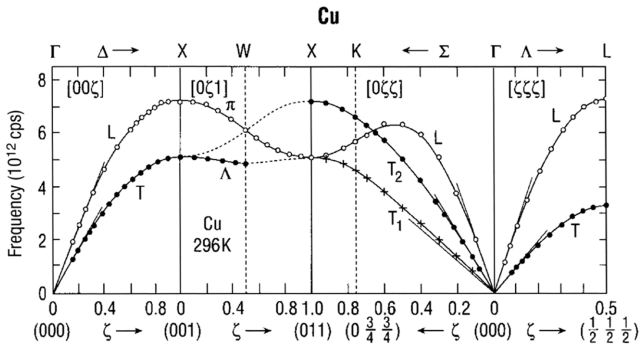


Fig. 7. Phonon dispersion curves of Cu obtained from inelastic neutron scattering [10].

되고 있다.

포논은 물질의 기본 들뜸으로서 포논 측정은 구조분석과 더불어 물질의 동역학 연구에 있어 가장 기본적인 역할을 수행한다. 중성자 외에 X-선이나 빛을 이용한 라만분광법(Raman scattering)을 이용하여 포논을 측정할 수도 있지만, 이 경우 Γ 근처 포논의 에너지만을 측정할 수 있을 뿐 전체적인 분산 관계에 대해 알 수는 없다. 하지만 중성자를 이용하면 넓은 운동량-에너지 영역을 측정하여 원하는 방향을 따라 전체적인 분산 관계를 측정할 수 있다. 비탄성 중성자 산란법을 개발한 Bertram Brockhouse가 최초로 측정한 것도 알루미늄(Al)의 포논이었다[9]. 60년대에 들어서면 이런 실험의 발전과 더불어 범밀도함수의 발전으로 포논에 대한 정밀 측정과 이론 계산이 가능해지게 된다. Fig. 7에는 이런 예로서 구리(Cu)의 포논을 삼축분광장치를 사용하여 측정한 결과와 이론 결과를 보여주고 있다[10]. 이렇게 포논의 분산 관계를 측정하고 제일원리 계산, 에너지 띠 계산을 통해 분석하면 고체 내의 원자 사이의 결합상수 또는 힘상수(force constant)를 결정할 수 있고, 이는 구조 상전이 연구 등에 큰 역할을 한다.

스핀파(spin wave) 또는 마그논(magnon) 측정은 물질의 자기구조 및 자성 연구에 가장 기본적이고 핵심적인 방법이다. 앞서서도 설명한 것처럼 중성자는 X-선과 달리 스핀을 가지고 있기 때문에 물질 내의 자기구조 및 자기구조의 들뜸, 즉 스핀파를 관측하기에 매우 적합하다. 실험을 통해 얻은 스핀파를 해밀토니안을 통해 계산된 이론결과와 비교하여 분석하면 물질의 미시적 자기 모델 및 자기 교환상호작용(exchange interaction)의 크기를 결정할 수 있다. Fig. 8a는 단결정 YMnO_3 시료를 가지고 삼축분광장치를 사용하여 측정한 스핀파이다[11]. 이 결과로부터 얻은 교환상호작용 값과 분말회절실험을 통해 얻은 구조분석 결과를 동시에 종합적으로 해석해 보면 이 물질의 다중강성 현상에 대한 미시적인 정보를 얻을 수 있다. Fig. 8b는 본 그룹이 단결정 BiFeO_3 시료에 대해 비행시간분광장치를 이용하여 측정한 스핀파이다[12].

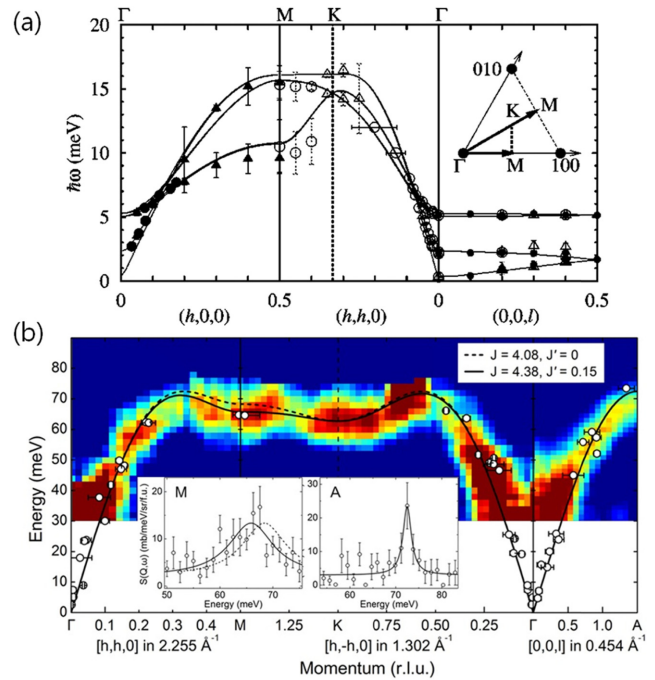


Fig. 8. (Color online) Examples of spin waves measured by two different inelastic neutron scattering techniques: (a) of YMnO_3 obtained by TAS instrument [11] and (b) of BiFeO_3 obtained by TOF instrument [12].

BiFeO_3 는 상온에서 다중강성을 가지는 물질인데 비탄성 중성자산란에 필요한 큰 질량의 단결정을 만들기 힘들어서 전체적인 스핀파 측정까지 시간이 오래 걸린 경우이다. 이 연구는 최초로 스핀 해밀토니안과 교환상호작용 값을 정량적으로 결정한 결과로서 이 물질의 다중강성 연구에 좋은 시작점이 되고 있다.

V. 결 론

중성자 산란은 응집물질 연구, 특히 자성 연구에 있어서 가장 효과적이고 핵심적인 연구방법으로 부각되어 있다. 새로운 물질을 연구할 때 구조와 동역학을 함께 분석하여야 그 물질에서 일어나는 흥미로운 물리현상을 제대로 이해할 수 있다. 이제 우리나라에도 세계적인 연구용 원자로 하나로 가고, 이웃 일본에 건설된 세계 최고의 파쇄중성자원인 J-PARC 시설이 있다. 이들 시설을 이용하여 우리나라 연구진이 우수한 연구성과를 도출하기를 기대한다.

감사의 글

이 논문은 차세대융합기술연구원의 지원(2010-P2-08)과 한국연구재단의 지원(R17-2008-033-01000-0)을 받아 수행되었다.

참고문헌

[1] 물리학과 첨단기술 **18**, 5월호 (2009).
 [2] T. Mason, *Physics Today* **59**, 44 (2006).
 [3] T. Kamiyama, private communications (2003).
 [4] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, and Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
 [5] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **36**, 5731 (1987).
 [6] J. Park, S. Lee, M. Kang, K.-H. Jang, C. Lee, S. V. Streltsov, V. V. Mazurenko, M. V. Valentyuk, J. E. Medvedeva, T. Kamiyama, and J.-G. Park, *Phys. Rev. B* **82**, 054428 (2010).
 [7] S. Lee, A. Pirogov, M. Kang, K.-H. Jang, M. Yonemura, T. Kamiyama, S.-W. Cheong, F. Gozzo, N. Shin, H. Kimura, Y. Noda, and J.-G. Park, *Nature* **451**, 805 (2008).
 [8] F. Boue, R. Cywinski, A. Furrer, H. Glatli, S. Kilcoyne, R. L. McGreevy, D. McMorrow, D. Myles, H. Ott, M. Rübhausen, and G. Weill, *Neutron Scattering and Complementary Experimental Techniques. The ESS Project, Volume II, Chapter 5.* ESS Council, Druckerei Plump (2002).
 [9] B. Brockhouse and A. T. Stewart, *Phys. Rev.* **100**, 756 (1955).
 [10] R. M. Kicklow, G. Gilat, H. G. Smith, L. J. Raubenheimer, and M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **164**, 922 (1967).
 [11] T. J. Sato, S.-H. Lee, T. Katsufuji, M. Masaki, S. Park, J. R. D. Copley, and H. Takagi, *Phys. Rev.* **68**, 014432 (2003).
 [12] J. Jeong, E. A. Goremychkin, T. Guidi, K. Nakajima, G. S. Jeon, S.-A. Kim, S. Furukawa, Y. B. Kim, S. Lee, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, and J.-G. Park, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 077202 (2012).

Introduction to Neutron Scattering for Magnetic Materials Research

Jaehong Jeong, Sanghyun Lee, and Je-Geun Park*

CSCMR, Department of Physics & Astronomy, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea

(Received 4 June 2012, Received in final form 19 June 2012, Accepted 19 June 2012)

Having a de Broglie wavelength of a few Å with its corresponding energies in the range of a few to a few hundreds meV, neutrons are ideally suited for the studies of structure and dynamics in condensed matter research. Neutron scattering has been developed over the past 60 years or so and become a very mature and established experimental technique in the very broad range of material sciences. In this short introductory article, we have explained its working principles and provided few selected examples of application.

Keywords : neutron diffraction, inelastic neutron scattering, structure, dynamics