

## 자성 연구에 있어서의 핵자기공명의 쓸모

이순철\*

카이스트 물리학과, 대전 유성구 구성동 373-1, 305-701

(2010년 3월 31일 받음, 2010년 4월 12일 최종수정본 받음, 2010년 4월 12일 게재확정)

핵자기공명은 물질 내부의 국소적인 스핀 환경에 대한 정보를 제공하기 때문에 자성체 연구에 대단히 유용하다. 자성체 내 이온의 원자가 혹은 자기모멘트, 스핀들의 기울어짐각, 오비탈 상태 등을 직접 측정할 수 있게 해주며 자성이온들의 위치나 자구와 자구벽의 변화 등에 대한 정보를 제공한다. 이렇게 정보를 제공할 수 있는 단순화된 원리를 적용사례를 들어 설명한다.

**주제어** : 핵자기공명, 원자가, 기울어짐각, 오비탈, 자구벽

### I. 서 론

핵자기공명 장치(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)는 화학과 생물 쪽 연구에 주로 유용하다고 알려져 있는 듯한데, 사실 이 장치는 물성 연구에, 특히 물질의 자성 연구에 매우 다양하고도 유용한 정보를 제공할 수 있다. 핵자기공명의 교과서로 유명한 아브라함의 책[1]을 보면 “핵자기공명이 자성체의 연구에 강력한 도구라는 점은 의심의 여지가 없다.”라고 쓰고 있는데, 전적으로 수긍이 가는 바이다. 여기서 이 점에 대해 자성체 연구자들과 공감을 갖기 위해 핵자기공명의 기본원리와 적용사례를 설명하기로 한다.

물질의 여러 가지 성질은 전자에 의해 대부분 결정되며 핵의 영향은 매우 미미하다. 핵자기공명에서 사용하는 핵은 물질의 성질에는 관여하지 않지만 주변의 상황에 민감하기 때문에 탐침으로서 훌륭한 역할을 한다. 물질의 성질에 관여하지 않기 때문에 오히려 핵스핀을 우리가 마음대로 조작하여도 아무런 교란 없이 원래의 성질을 알 수 있다는 것도 장점이다. 핵스핀은 주변 핵이나 전자, 특히 전자스핀에 민감하게 반응하므로 결과적으로 자성재료의 특성 조사에 쓸모가 크다. 이렇게 개개 핵의 주변상황에 대한 정보, 즉 국소적인 정보를 제공한다는 점이 자화곡선 등과 같이 거시적 정보를 주는 측정과 핵자기공명이 가장 차별되는 점이라 하겠다. 핵자기공명은 피스바우어, 중성자산란 등과 함께 자성재료의 미시적인 정보를 제공하는 중요수단이며 서로 상호보완적인 관계에 있다.

자기공명의 기본원리는 우리가 양자역학 교과서에서 배우는 내용이다. 스핀이 자기장 속에 놓이게 되면 Zeeman 에너지 갈라지기가 생기며 이 때 외부에서 이 에너지 차이에 해당하는 에너지를 가진 광자, 즉 전자기파가 들어오면 에너지가 다른 상태 사이에 전이가 일어난다. Fig. 1에는 스핀이

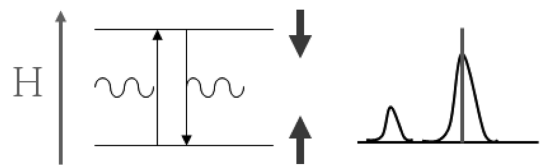


Fig. 1. (left) Zeeman energy splitting of a nuclear spin in external field. A photon with the energy the same with the energy difference in the splitting makes transition. (right) Spectrum observed in NMR experiments.

1/2, 즉 두 가지 상태만을 가지는 경우에 대해 도식하였는데, 물론 핵스핀의 값은 여러 가지를 가질 수 있다. 이렇게 지만 에너지 차이와 외부 전자기파의 에너지가 같아서 전이가 일어날 때를 공명이 되었다고 부른다. 자기공명은 핵스핀, 전자스핀 모두 관찰이 되며 전자가 핵자기공명이고 후자는 전자스핀공명(Electron Spin Resonance: ESR)이라고 부른다. 지만에너지 차는 자기장  $H$ 에 비례하기 때문에 결과적으로 공명을 일으키는 주파수  $f$ 는

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} H \tag{1}$$

와 같이 표시된다. 여기서  $\gamma$ 는 자기회전비라고 불리는 상수로서 핵마다 그 값이 다르다. 원소마다 이 값이 다르기 때문에 같은 자성체 내에서도 구성하는 원소 중 하나를 선택하여 다른 정보를 얻을 수 있다. 예를 들어  $\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  같은 물질의 경우 자성이온인 망간을 골라 망간의 자기모멘트를 측정할 수도 있으며 La가 자성이온인지 아닌지를 따로 측정할 수도 있고, 또 산소를 골라 산소의 이온화상태나 빈자리(vacancy)에 대해 연구할 수도 있다.

전이가 되는 정도는 외부 전자기파의 세기와 걸리는 시간에 비례해서 커지며, 그 이 값들을 잘 조정하면 100% 전이를 시킬 수도 있고 50% 정도만을 전이시킬 수도 있다. 반만

\*Tel: (042) 350-2533, E-mail: soonchillee@kaist.ac.kr

전이이 되는 경우는 두 스핀 상태의 중첩상태가 되며 전자기파의 위상에 따라 중첩상태의 상대적 위상도 달라진다. 두 스핀이 이를 수 있는 어떠한 양자상태도 자기공명 방법에 의해 만들 수 있기 때문에 자기공명 방법은 가장 정밀한 양자조작 방법이라 할 수 있다. 여기의 논의범위에서 벗어나므로 더 이상 자세히 들어가지 않지만, 자기공명 방법은 현재 인류가 보유한 가장 강력한 양자공학(Quantum Engineering) 도구이다.

Fig. 1(left)과 같은 전이를 일으키기 위해 자기공명장치에서 외부 전자기파를 쬐었다면 Fig. 1(right)에 그린 굵은 직선처럼 공명 주파수에서 날카로운 스펙트럼이 관측될 것으로 예상된다. 실제로 이와 유사한 스펙트럼이 관측되는 경우도 있지만, 일반적으로는 그림의 부드러운 실선처럼 스펙트럼이 유한한 선폭을 가지거나 혹은 예상되는 공명주파수 이외의 위치에서 관측이 되기도 한다. 이처럼 스펙트럼이 복잡하기 때문에 분석이 골치가 아프기도 하나, 한편 반대로 생각하면 이것은 핵자기공명 스펙트럼이 그 물체에 대한 모든 속성을 다 포함해서 보여주기 때문이므로 축복으로 생각되며, 아무나 분석할 수 있는 것이 아니기 때문에 자기공명 연구자들이 월급 받을 수 있는 이유이기도 하다.

자성물질의 자기공명이 기타 물질과 가장 다른 점은 물론 물질 내부에 자기장이 있어 핵이 느끼는 자기장도 외부에서 걸어준 자기장과는 매우 다르다는 점이다. 그리고 핵이 느끼는 자기장은 원자 크기의 국소적인 환경에서 만들어지므로 시료 전체의 평균적인 자화량(magnetization)과 자기소거(demagnetization)에 의해 예상되는 평균적인 자기장과는 매우 다르다. 핵이 느끼는 자기장은 같은 이온 내의, 혹은 바로 옆 이온의 전자스핀이 만들어내는 국소자기장으로 초미세자기장(hyperfine field)라고 부른다. 초미세라는 말은 원래 전자의 에너지 준위들이 핵스핀의 영향으로 매우 미세하게 갈라진다는 의미로 붙여진 말이지만, 이것이 핵스핀과 전자스핀간의 상호작용에 의한 것이다 보니 이 상호작용에 의한 효과에는 모두 같은 표현이 붙은 것이다. 그런데 핵스핀의 크기는 전자스핀보다 약 10<sup>3</sup>배 정도 작기 때문에 핵스핀이 전자스핀에 미치는 효과는 ‘초미세’ 하지만 전자스핀이 핵스핀에 미치는 효과는 완전 반대이기 때문에 사실 적절한 이름은 아니라 하겠다.

핵은 원자의 중심부에 있으므로 자성이온의 경우 초미세자기장은 전자의 스핀방향, 혹은 자기모멘트 방향과 평행하거나 반 평행하다. 자성물질의 경우 핵은 이 초미세자기장과 외부 자기장의 벡터합을 총자기장으로 느끼게 되므로 (1)식은 일반적으로 다음과 같이 변형된다.

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \left| \vec{H} + \vec{H}_{hyp} \right| \quad (2)$$

이 식을 잘 이용하면 본문에서 자세히 보는 바와 같이 스핀

상태에 대한 다양한 정보를 알아낼 수 있다. 이 식이 예측하는 사실 중의 하나는 자성물질에서는 외부자기장이 없어도 자기공명이 일어날 수 있다는 것이며, 실제로 그렇다. 비싼 자석 없이 간단한 스펙트로메타만 있어도 자성재료의 자기공명 실험을 할 수 있다. 다만 기타 물질과 다른 점이 있다면 초미세자기장을 측정해보기 전에는 알 수 없기 때문에 공명선이 어디서 나타날지 몰라 스펙트럼을 찾기가 힘들다는 것이다.

핵자기공명 실험에서 측정하는 물리량은 현재까지 주로 설명한 주파수 외에 신호의 크기, 선폭, 그리고 완화시간 등이 있다. 이들 각각은 자성에 대한 다른 정보를 제공하거나 상호보완적으로 종합적인 결과를 도출해낸다. 이 정보는 정적인 성질과 동적인 성질 두 가지 모두를 포함한다. 자성 물질의 경우 정적인 성질만도 매우 다양하며 복잡한 동적인 성질에 비해 훨씬 많은 연구가 되어 있는데, 핵자기공명에 의한 연구도 비슷하다. 여기에서도 대부분의 지면을 정적인 성질의 분석 설명에 할애하고 동적인 성질 분석에 대해서는 간단히 취급하기로 한다. 강한 상관관계(strongly correlated system)의 관점에서 자성을 바라보는 최근의 경향에 맞추어 전하, 스핀, 오비탈의 상태에 핵자기공명이 어떤 정보를 제공하는지 우선 살펴보고 구역과 구역벽, 그리고 그 밖의 정보에 대해 알아보기로 한다.

## II. 본 론

### 1. 전하 상태

핵자기공명은 자성체 내 이온의 전하상태, 즉 원자에 대한 정보를 제공한다. 외부 자기장이 없는 경우 공명주파수는 (2)식에 의해 초미세자기장에 비례해서 변화하는데, 이 초미세자기장은 자기모멘트  $\mu$ 에 비례하기 때문에 공명주파수는

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} H_{hyp} = \frac{\gamma}{2\pi} A\mu \quad (3)$$

와 같이 주어진다. 여기서  $A$ 를 초미세상수라고 부르는데 전자의 자기모멘트가 핵 위치에 만들어 내는 자기장의 크기를 결정하는 상수이므로 원자의 종류에 따라 달라진다.  $\gamma$ 와  $A$ 가 상수이므로 이렇게 외부자기장 없이 하는 핵자기공명 실험의 공명주파수는 자기모멘트에 비례하게 되고 따라서 자성이온의 자기모멘트를 결정하는 원자에 대한 정보를 제공한다. 오비탈 각운동량이 있으면 이온화상태에서 예상되는 스핀 값만으로 자기모멘트가 결정되는 것은 아니며, 또한 자기모멘트가 같아도 공명주파수는 주변 자성원자 등의 영향으로 변화할 수 있기 때문에 이온화상태가 같다고 해서 공명주파수가 완전히 같은 것은 아니고 일정한 범위의 값을 갖는다. 예를 들어  $Mn^{2+}$ 의 영자기장 공명주파수는 어떤 자성체에서나 550~

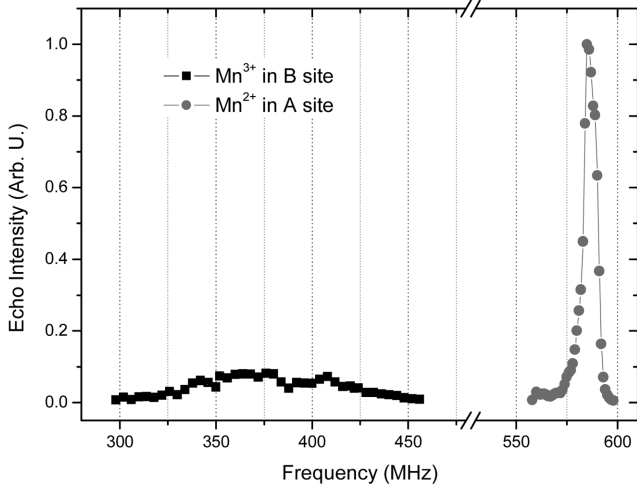


Fig. 2. Mn NMR spectrum of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

600 MHz 정도이고 Mn<sup>3+</sup>의 영자기장 공명주파수는 300~400 MHz의 범위에서 관측된다. 따라서 주어진 자성체 내의 망간 원자가 2+가인지 3+가인지를 핵자기공명 실험으로 구별하는 것은 어렵지 않다. 혼합원자(mixed valence)상태인 경우에는 주파수가 이들의 중간값으로 측정되며 대체로 선형적인 변화를 가정하여 평균 원자를 산출할 수 있다.

Fig. 2는 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 망간 이온 핵자기공명 스펙트럼[2]을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 망간 이온은 두 가지 다른 주파수 영역에서 관측이 되는데, 570 MHz의 스펙트럼은 2+가의 망간 이온에서 나온 것이며 325~425 MHz 영역의 스펙트럼은 3+가의 망간 이온에서 나온 것이다. 스피넬 구조를 가진 MF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M은 전이금속) 내에서 M 이온은 대체로 2+가

인 상태로 산소들이 정사각형 구조를 이루는 한 가운데(A 위치)에 위치하고 Fe 이온은 3+인 상태로 산소들이 정팔각형 구조를 이루는 한 가운데(B 위치)에 위치하지만 항상 그런 것은 아니다. MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Mn이온과 Fe이온 둘 다 2+가와 3+가인 상태 모두를 가지며 A, B 위치 모두에 존재한다. 그림의 데이터는 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 2+가와 3+가 상태의 Mn 이온들 모두가 존재함을 명확히 보여준다. 이렇게 두 가지 이온상태의 신호가 구분되기 때문에 다음 절에서 보듯이 자기장을 걸었을 때 두 이온의 자기모멘트가 어떤 방향을 향하는지 구분할 수 있으며 폴립 후 A 위치와 B 위치의 이온들이 제자리에 있는지 혹은 분포가 바뀌었는지도 구분할 수 있다.

2. 스핀 상태

자성체에 외부 자기장이 걸리면 식 (2)에서 본 바와 같이 외부자기장과 초미세자기장이 합해진 총자기장에 의해 공명주파수가 결정된다. 초미세자기장의 방향은 자기모멘트의 방향과 평행하므로 외부자기장의 방향을 여러 가지로 비꾸면 자기모멘트의 방향에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있다. 이 정보는 비단 외부자기장에 자기모멘트가 평행하나 반평행하나의 정도에 그치지 않고 기울림각(canting angle)까지 포함한다. 실험실에서 거는 외부 자기장은 보통 수 테슬라 정도인 반면 초미세자기장은 수십 테슬라에 이르므로 (2)식을 외부자기장에 대해 간단히 1차적인 근사로 표시하면

$$f = f_0 + \frac{\gamma}{2\pi} H \cos\theta \tag{4}$$

가 되어 공명주파수는 외부자기장에 대해 선형적으로 변한다.

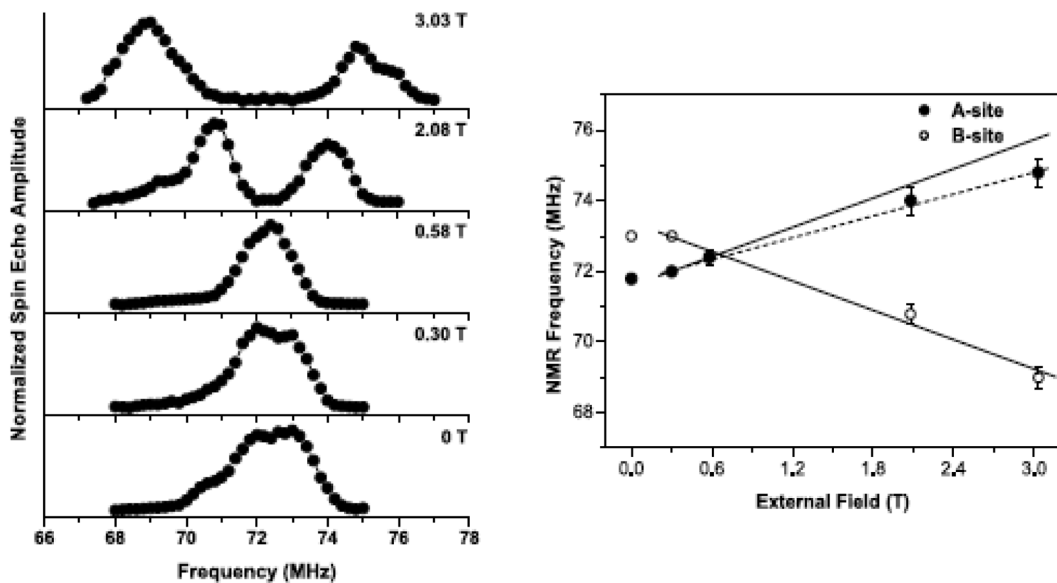


Fig. 3. Fe NMR spectrum of maghemite in several external fields (left) and the shift of resonance frequency vs. external field (right).

여기서  $\theta$ 는 외부자기장의 방향과 초미세자기장 방향 사이의 각을 의미한다. 외부자기장의 함수로 그려진 공명주파수의 그래프에서 기울기의 부호가 양인지 음인지에 따라 자기모멘트가 외부자기장과 같은 방향인지 반대방향인지를 알 수 있으며, 그 기울기값에서 자기모멘트가 기울어진 각을 읽을 수 있다.

Fig. 3의 왼쪽 그래프는 자적철석( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; maghemite)의 Fe 핵자기공명 스펙트럼[3]을 보여주고 있다. 자기장이 없을 때는 거의 겹쳐져 있던 피크가 자기장이 증가함에 따라 하나는 오른쪽으로 그리고 다른 하나는 왼쪽으로 이동하고 있다. 오른쪽으로 이동하는 피크는 A 위치에 있는 철 이온에서 나온 신호이며 왼쪽으로 이동하는 신호는 B 위치에 있는 철 이온에서 나온 것인데, 자기장에 의해 반대방향으로 움직인다는 사실은 이 두 이온의 스핀방향이 반대임을 명확히 보여주고 있다. 그림의 오른쪽 그래프는 이 주파수의 이동을 외부자기장의 함수로 그린 것이며 실선은 자기모멘트의 기울어진 각도가 0, 즉 평행이거나 반평행인 경우를 나타낸다. 실선은 B 위치 데이터에 잘 맞으나 A 위치에 해당하는 데이터에는 잘 맞지 않는다. A 위치 데이터에 잘 맞는 직선을 찾아보면 약 42도의 각에 해당하기 때문에, A 위치의 철 이온 스핀은 42도 가량 기울어진 채로 거시적 자화방향과 평행하고, B 위치의 철 이온 스핀은 반평행하다는 결론을 내릴 수 있다.

### 3. 오비탈 상태

강한 상관관계를 가지는 물질에서는 스핀질서와 함께 오비탈이 질서를 가지는 경우가 종종 발견된다. 안-텔러 찌그러짐(Jahn-Teller distortion)[4]이 있는 경우 이런 일이 발생할 수 있는데, 이런 경우 최외각의 전자궤도는 축퇴되어 있지 않기 때문에 등방적이지 않다. 이렇게 스핀 질서가 있는 전자궤도

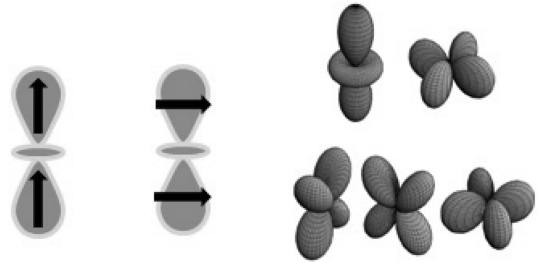


Fig. 4. (left) The direction and magnitude of hyperfine field depend on the electron spin direction when an orbital is anisotropic. (right) 5 d-orbitals.

가 등방적이지 않을 때에는 궤도상태를 핵자기공명으로 직접 확인할 수 있다. Fig. 4(left)의 예에서 보듯이 전자궤도가 비 등방적일 경우 전자스핀의 방향에 따라 궤도의 중심에 위치한 핵에 만들어지는 초미세자기장의 크기와 방향이 달라질 것을 예상할 수 있다. 그러므로 예를 들어 Fig. 4(left)의 왼쪽 그림과 같이 위 방향으로 정렬된 스핀을 강제로 옆으로 향하게 한다면 이 과정에서 공명주파수가 변화한다. 이러한 공명주파수의 변화는 이론적으로 간단히 계산할 수 있다. 스핀 방향에 따른 공명주파수의 변화는 Fig. 4(right)의 여러 가지 궤도 모양에 따라 달라진다. 그러므로 공명주파수가 스핀 방향에 따라 변화하는 양상에 따라 이 중 어떤 궤도로 구성이 되어 있는지 알 수 있으며 이론상 이들의 어떤 중첩으로 되어 있는지도 전산모사로 알아낼 수 있다.

Fig. 5의 왼쪽 그래프는  $z^2$ (빨간선),  $x^2-y^2$ (파란선), 2개의 d 궤도와 이들이 반반씩 섞인 궤도(초록선에 대해 스핀방향이 z축에서 y축, x축, 그리고 다시 z축으로 90도씩 변화해 갈 때 예상되는 공명주파수의 변화를 계산한 그림이다. 3가지 궤

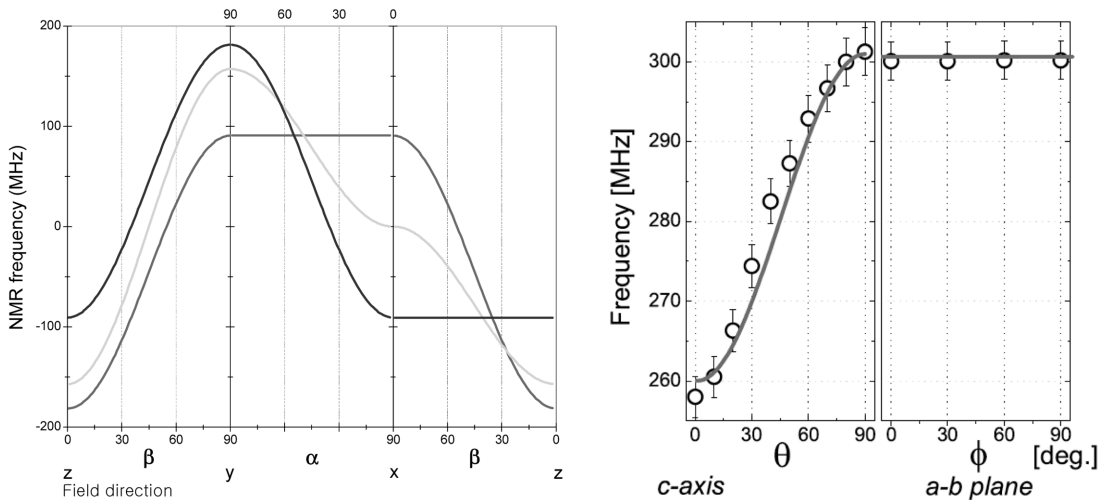


Fig. 5. (left) NMR frequency of  $z^2$  (red),  $x^2-y^2$  (blue), and mixed (green) orbitals expected when the spin direction changes from the z axis to y, x, and back to z axes. (right) NMR frequency obtained for  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  while rotating the spin direction from z to y and x axes in sequence.

도에 대해 예측되는 공명주파수의 변화가 다르다. 오른쪽 그래프는  $Mn_3O_4$ 의 Mn 핵자기공명 신호를 자기장의 방향을 변화시키며 측정한 것이다[5].  $Mn_3O_4$ 의 B 위치에 존재하는 망간 이온에서는 결정장에 의해  $e_g$  궤도와  $t_{2g}$  궤도의 에너지가 갈라지며 안-텔러 찌그러짐에 의해서 각 궤도가 다시 갈라진다. 최외각에 존재하는 전자 4개 중 3개는 에너지가 낮은  $t_{2g}$  궤도를 채우고 나머지 한 개의 전자는  $e_g$  궤도 중에서도 에너지가 낮은  $d_z$  상태에 존재할 것이 예상된다. 오른쪽의 핵자기공명실험 결과를 보면 우리가  $d_z$  궤도에 대해서 이론적으로 예측한 주파수의 변화와 잘 일치함을 알 수 있다. 이와 같은 방법을 적용하면 오비탈의 강자성 배열 뿐 아니라 반강자성 배열, 혹은 두 가지 이상 궤도의 혼합 배열 등도 모두 추적할 수 있다.

4. 이온의 위치

전술한 바와 같이 공명주파수는 자성이온의 원자기에 따라 대체로 결정되지만 주변 환경에 따라 영향을 받는다. 주변의 다른 자성이온이 쌍극자형 초미세자기장을 주기도 하고, 이웃 이온과의 결합상태에 따라 약간씩 달라지는 이온화상태에 따라 초미세자기장이 달라지기 때문이다. 이에 따라 같은 원자의 같은 이온이더라도 단위 낱칸(cell) 내의 여러 위치의 환경이 다르면 주파수가 달라질 것이 예상된다. 이런 경우 핵자기공명 스펙트럼은 피크의 위치가 이동되어 나타나거나 혹은 선폭이 넓어져서 관측된다. 예를 들어 스피넬 구조의 A 위치와 B 위치는 주변 산소원자의 공간적 분포가 다르므로 같은 이온이더라도 하더라도 공명주파수가 약간 달라져서 어디에 들어가 있는지 구분할 수 있다. 자적철석이 바로 그런 예에 속한다. 이 물질에서는 철이온이 A 위치와 B 위치 모두에 들어가 있는데 모두 3+가의 원자가 상태에 있다. Fig.

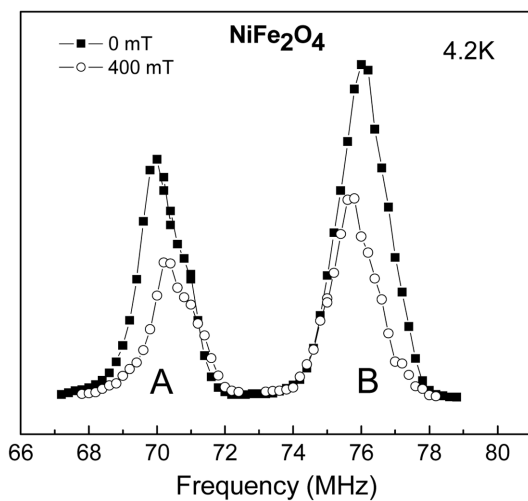


Fig. 6. Fe NMR spectrum of  $NiFe_2O_4$ .

3의 자적철석 핵자기공명 신호는 A, B 위치에서 나온 3+가의 철이온의 피크가 자기장에 의해 분명히 갈라짐을 보여주는데, 영자기장에서도 분리가 되어 있음이 약간 보인다. 원자가가 같은데도 불구하고 주변환경에 따라 공명주파수가 달라짐이 더 극명히 보이는 예는  $NiFe_2O_4$ 이다. Fig. 6은  $NiFe_2O_4$ 의 Fe 핵자기공명 신호를 보여주고 있는데, 두 개의 피크 모두 3+가 상태의 철이온에서 나온 것이다. 이 물질의 경우는 외부 자기장이 없어도 피크가 확실하게 갈라져 있다. 여기에 자기장이 걸리면 서로 반대방향으로 움직이고 있으므로 이 경우도 A 위치와 B 위치의 철스핀의 방향이 반대임을 금방 알 수 있다.

5. 자구와 자구벽

핵자기공명 신호는 자구에서 나오는 것과 자구벽에서 나오는 것이 다르다. 주파수가 달라서 구별이 되는 경우도 종종 있으며 가장 큰 차이를 보이는 것은 외부전자기파에 대한 반응이다. 전술한 바와 같이 핵자기공명의 전이확률은 외부에서 공급하는 전자기파의 세기와 공급되는 시간에 따라 달라진다. 전자기파의 세기가 0에서부터 천천히 증가하기 시작하면 이에 따라 전이확률이 점차 증가해 신호가 같이 커진다. 그런데 일반 시료와 달리 자성체의 경우 특이하게도 신호가 커지는 속도가 훨씬 빠르다. 이것은 외부전자기파에 내부의 전자스핀이 따라 돌면서 추가로 전자기파를 만들어내기 때문인데, 일반적으로 전자스핀이 추가로 만들어내는 전자기파가 외부에서 걸어주는 전자기파보다 훨씬 크다. 이를 향상효과라고 하는데 향상되는 정도가 자구에서는 일반적으로 10~100배 정

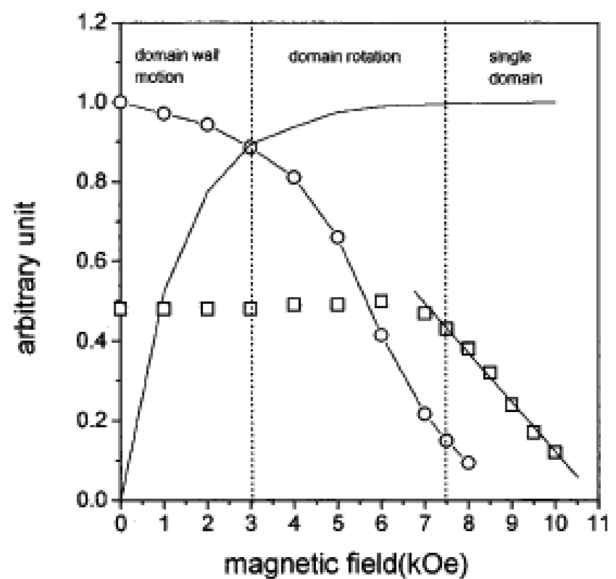


Fig. 7. NMR frequency (square) and enhancement factor (circle) vs. magnetic field for pure Fe. The solid line represents magnetization.

도, 지구벽에서는  $10^3 \sim 10^4$  정도가 되기 때문에 어디서 신호가 나오는지 구별할 수 있는 것이다. 지구벽에서는 스핀의 방향이 바뀌고 있기 때문에 비등방축 방향으로 스핀이 고정되는 지구에 비해 스핀들이 외부자기장에 훨씬 더 자유롭게 반응하기 때문이다.

Fig. 7은 순수 철의 핵자기공명실험에서 자기장의 함수로 측정된 향상효과를 자화곡선 및 공명주파수와 함께 보여주고 있다[6]. 자화곡선은 그냥 실선으로, 향상효과와 공명주파수는 각각 동그라미와 네모로 된 데이터 및 이를 연결한 선들로 나타냈다. 그림에서 보면 향상효과는 자화가 90% 정도 마무리되는 지점에서부터 지구벽이 급격히 사라지기 시작하며 포화자화에 이르렀을 때 지구벽이 거의 다 사라지고 없음을 미시적인 관측에서 확인할 수 있다. 공명주파수는 일정하게 유지되다가 자화가 포화되는 시점부터 선형적으로 감소하고 있다. 이는 여러 방향의 자구가 존재할 때는 초미세자기장의 방향도 각각이어서 외부자기장이 더해져도 평균적인 총자기장의 크기가 일정하다가, 포화가 되어 모든 스핀들이 자기장과 같은 방향이 되었을 때는 외부자기장에 비례하여 총자기장의 변화함을 나타낸다. 외부자기장에 따라 공명주파수가 감소하는 것은 초미세상수  $A$ 가 음수이기 때문이다. 이와 같이 향상효과와 공명주파수는 자성체 내부의 개개의 자기모멘트의 방향 변화를 읽어준다.

### 6. 상의 부피

지금까지 주로 핵자기공명 실험의 공명주파수에서 얻을 수 있는 정보들을 살펴보았는데, 신호 크기에서 얻을 수 있는 정보를 여기에 조합하면 훨씬 더 다양한 정보를 얻는다. 핵자기공명 신호는 당연히도 관측하는 핵의 수에 비례하여 커진다. 그러므로 시료 내에서 우리가 관측하는 영역의 크기간의 비교나 온도에 따른 변화 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이는 위에서 설명한 모든 경우에 해당한다. 원자크가 다른 이온량의 상대적 비를 알 수 있을 뿐만 아니라, 자기모멘트의 기울림각이 다른 이온이 두 종류가 있다면 다른 곳에서 나타나는 두 공명신호의 크기의 비교에서 두 종류 이온의 숫자비를 구할 수 있다. 오비탈상태가 다른 이온들이 있을 때도 각각의 신호 크기의 비에서 그 오비탈 상태의 비율을 구할 수 있다. 지구와 지구벽의 상대적인 부피에 대해서도 정보를 제공할 수 있으며, 단위 날칸 내에서 차지하는 위치에 대한 정량적인 정보도 제공한다.

### 7. 자화곡선

핵자기공명 주파수는 자기모멘트에 비례하므로 주파수를 온도의 함수로 측정하면 자화곡선  $M(T)$ 와 유사한 정보를 얻을 수 있다. 자화량은 자화측정장치로 훨씬 쉽게 측정할 수 있

지만 중요한 차이가 핵자기공명에서 측정하는 양은 미시적 물리량인 자기모멘트이며 자화측정장치로 측정하는 양은 이들의 거시적 평균값인 자화량이라는 점이다. 두 가지 물리량이 가장 차이가 나는 경우는 반강자성 물질일 경우이다. 강자성일 경우에는 자기모멘트가 자화량과 비례하지만 반강자성일 경우에는 국소적으로 유한한 자기모멘트가 존재해도 자화량이 0이 되므로 자화측정장치로는 각 부격자(sublattice)의 자화값을 알 수 없을 뿐 아니라 반강자성이라는 사실조차 간접적인 증거로 추정할 뿐이다. 일반적으로 강자성일 경우를 제외한 모든 복잡한 형태의 스핀질서를 알아내려면 핵자기공명이나 피스바우어, 혹은 중성자산란과 같은 미시적 실험도구가 필요하다. 이들 미시적 실험도구는 각 부격자의 자화값을 독립적으로 측정하여 제공한다.

거시적 자화량 측정기구에서는 불가능하나 핵자기공명과 같은 미시적 자화측정도구가 제공할 수 있는 유용한 정보 중의 하나는 상전이에 대한 것이다. 단순화된 이론에 따르면 자화상전이는 2차 상전이이나 실제 물질에서는 그렇지 않은 경우들이 존재한다. 온도가 증가하여 임계온도에 접근하면서 자화량  $M$ 이 0에 가까워질 때 이론은 미시적인 자기모멘트  $\mu$  각각의 크기가 0에 가까워져서 생기는 현상으로 예측한다. 그러나  $M = \mu V$ 로 주어지는 자화량이 0이 되는 것은 자기모멘트  $\mu$ 가 0이 되어 생기는 일일수도 있지만 자성을 가진 상태의 부피  $V$ 가 0이 되어 생길 수도 있다. 실제로 이런 경우가 종종 관측된다.  $La_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ 의 La 핵자기공명 주파수를 온도의 함수로 측정해보면 공명주파수는 이 물질의 강자성 상전이온도에 이르기까지 일정한 값을 유지한다. 공명주파수는 자기모멘트에 비례하므로 이는 자기모멘트가 상전이온도에 이르기까지 유한한 값을 유지함을 의미한다. 이러한 현상은 소위 혼합된 상(mixed phase)이 있을 때 관측되는 것으로, 이런 물질에서는 상전이온도 위아래 모두에서 자성상과 상자성상이 혼합되어 있으며, 상전이 근처에서 그 비율이 급격히 변할 뿐이다.

### 8. 마그논

핵자기공명 신호는 핵스핀의 여기 후 시간에 따라 그 크기가 달라지는데, 현상학적으로 크게 두 가지 과정으로 설명한다. 하나는 여기된 핵스핀의 총자화가 열평형상태로 돌아가는 과정으로서 자기장과 평행한 성분의 크기가 변화한다. 다른 하나는 개개 핵스핀의 자기장과 수직인 성분이 서로 다른 속도로 회차운동을 하여 총자화의 자기장 수직성분이 감소하는 과정이다. 전자의 과정은 핵스핀이 자신 이외의 입자들과 에너지 교환을 하여 생기는 과정이기 때문에 스핀-격자 완화과정( $T_1$  relaxation)이라 부르고, 후자의 과정은 핵스핀간의 상호작용에 의한 경우가 많기 때문에 스핀-스핀 완화과정( $T_2$

relaxation)이라고 부른다. 이 두 과정 모두 지수적일 때가 많으며 이 과정을 특징 짓는 상수를 완화시간이라고 부르고, 그 역수를 완화율이라고 부른다. 스핀-격자 완화과정은 에너지 교환이 일어나야 하므로 동적인 상호작용의 척도를 나타내며 스핀-스핀 완화과정은 정적인 상호작용의 척도가 된다. 자성체에서는 이 두 과정 모두 주로 마그논의 개입으로 일어난다. 마그논 자체가 0도의 극한에서만 그 행태가 잘 이해되고 유한한 온도에서는 매우 복잡하므로 핵자기공명 완화율도 측정은 잘 되나 분석이 어려워 자주 측정되지는 않는다.

### III. 결 론

핵자기공명은 자성체의 성질에 대한 미시적 정보를 제공할 수 있는 강력한 도구이다. 핵자기공명은 신호에서 측정되는 공명주파수, 신호의 크기, 선폭, 완화시간 등에서 정보를 읽어들이는데, 자성체의 경우 원자가, 자기모멘트의 방향, 오비탈의 상태, 자성이온이 위치, 자구와 자구벽의 변화 등을 알 수 있다. 거시적 자화량 측정장치가 보여줄 수 없는 반강자

성체의 부격자 자기모멘트라든가 상전이의 성질에 대한 정보도 제공한다.

### 감사의 글

이 논문은 한국학술진흥재단의 지원(313-2008-2-c00290)과 한국과학재단의 지원(No. 2009-0078342)을 받아 수행된 연구입니다.

### 참고문헌

- [1] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961).
- [2] J. Shim, et al., Phys. Rev. B. **75**, 134406 (2007).
- [3] S.-J. Lee. et al., New J. Phys. **8**, 98 (2006).
- [4] H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) A **161**, 220 (1937).
- [5] 김정현, 카이스트 박사학위논문 (2008).
- [6] J. Dho, J. Appl. Phys. **81**, 1362 (1997).

## Application of NMR to Magnet Study

Soonchil Lee\*

Department of Physics, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received 31 March 2010, Received in final form 12 April 2010, Accepted 12 April 2010)

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a very useful tool for magnet study because it provides information on local spin environment. The valence of magnetic ions, spin canting angle, orbital state can be measured by NMR and the information on the position of the ions and the change of domains and domain walls can be obtained. The principle of operation is discussed with corresponding application examples.

**Keywords :** nuclear magnetic resonance, valence, spin canting angle, orbital, domain wall