

유화물 스피넬 FeCr_2S_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 중성자 회절연구

국민대학교 김삼진 김우철 김철성
원광대학교 서정철
한국원자력연구소 이정수 최용남 오화숙

Neutron diffraction study on sulphur spinel FeCr_2S_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Kookmin Univ. S. J. Kim, W. C. Kim, C. S. Kim

Wonkwang Univ. J. C. Sur

Korea atomic energy research institute J. S. Lee, Y. N. Choi, W. S. Oh

1. 서론

유화물 구조의 스피넬물질(Chalcogenide spinel)은 자기저항 현상을 이해하려는 다양한 방면의 연구와 관련하여 근래에 관심을 받고 있다[1]. 특히 유화물 구조의 경우 La-Ca- Mn-O 계에서 서로 상이한 Mn^{3+} , Mn^{4+} 이온 이온간의 전자의 hopping 에 기인하는 이중교환 상호작용과는 다르다. 본 연구에서는 FeCr_2S_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 를 제조하여 결정학적 및 자기구조를 연구하였다.

2. 실험 방법

99.9999 % 의 S 를 석영관의 바닥에 넣고, 99.995 %이상의 시약 Fe, Cr 을 정확한 당량 비로 마노에 섞어 갈아 넣은후 10^{-6} torr 의 진공에서 봉입하여 제조하였다. 시료의 결정 상태를 x-선 회절기로 확인하였으며, 중성자회절 실험을 통하여 자기구조를 분석하였다. 결정구조 및 자기구조 분석에는 Rietveld 프로그램을 이용하였다. 이렇게 얻어진 결과를 SQUID 자화율 측정, Mössbauer 분광실험, 자기저항 실험과 연계하여 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 시료에 FeCr_2S_4 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 대하여 X-선 회절로부터 큐빅 스피넬 구조의 단일 상임을 확인하였다. 이들 시료에 대하여 결정구조의 전이 및 자기구조의 변화를 연구하기 위하여 FeCr_2S_4 의 10 K 부터 각 시료의 Néel 온도 구간의 여러 온도에 대하여 실험하였으며 연구결과는 다음과 같다.

그림 1 은 FeCr_2S_4 의 10, 175 K 에 대한 중성자 회절도 및 자기구조를 고려한 refinement 결과이다. 그림에서 보듯이 10 K 에서는 nucleus position peak 과 스핀 기여분(magnetic peak)이 공존함을 알 수 있다. 그림 1 에서 보듯이 온도를 증가시킴에 따라 열 진동에 의한 효과로 자기적 질서가 무너짐에 따라 175 K 에서는 자기 기여분이 사라짐을 알 수 있다. 따라서 이 시료의 Néel 온도가 172 K 인 사실과 잘 일치한다. 그림의 결과에서

보듯이 결정 피이크와 모든 자기구조 피이크가 일치하는 사실로부터 동일한 자성이온 내에는 자성 이온간의 상호작용이 강자성 상호작용을 하고 있으며 그 결과 10 K 에서 각 이온의 자기 모우먼트는 각각 $\text{Fe(A)} = 3.52 \mu_B$, $\text{Cr(B)} = -2.72 \mu_B$ 로 계산되었다. 또한 시료의 함량비를 검증하기 위하여 site 선호도 및 기여도를 분석하였으며 그 결과 99 % 이상의 범위에서 일치하는 결과를 얻었다. 한편 10 K, 20 K 의 회절도에서 회절선의 갈라짐이 나타나지 않는다. 따라서 자기화 실험이나 회절선 따라서 Mössbauer 실험에서 나타나는 특이현상(anomaly)을 결정학적인 양-텔러 효과에 의하여 설명하려던 기존의 Morrish, Spender 등의 연구 결과와는 다른 사실임을 알 수 있다. 그림 2 는 $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 에 대한 10, 300 K 에서의 중성자회절 및 refinement 결과이다. 분석결과 10 K 에서 Cr 의 자기 모우먼트는 $-2.90 \mu_B$ 로 스핀만의 기여분 $-3 \mu_B$ 와 비슷한 값을 가지고있으나 Fe 는 $3.30 \mu_B$ 로 Fe^{3+} 의 스핀만의 기여분을 가정 했을 때의 $5 \mu_B$ 와는 차이를 나타냈다. 이는 사면체자리에 있는 Fe^{3+} 이온이 음이온인 S 이온과 강한 공유결합에 참가함으로써 자기모우먼트를 결정짓는 전자밀도를 줄여주는 효과를 가져오기 때문인 것으로 해석된다.

참고문헌

[1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, Nature 386, 156 (1997).

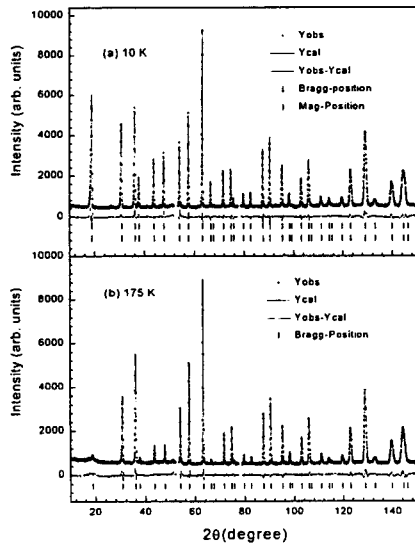


Fig. 1. Refined neutron diffraction patterns of FeCr_2S_4 (a) 10 K, (b) 175 K. Tick marks show the position nucleus (upper) and magnetic (lower) reflections.

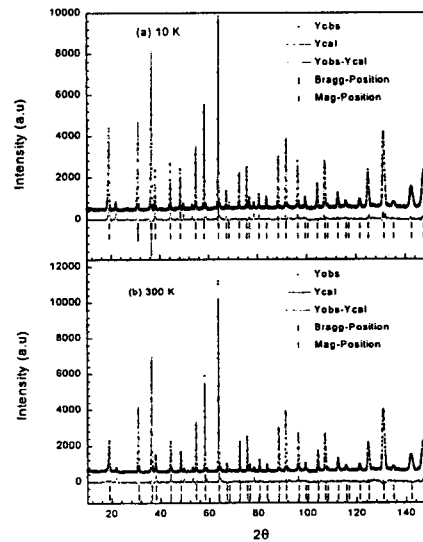


Fig. 2. Refined neutron diffraction patterns of $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (a) 10 K, (b) 300 K. Tick marks show the position nucleus (upper) and magnetic (lower) reflections.