

유화 Spinel $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 에서 Jahn - Teller Distortion에 의한 Mössbauer 공명 흡수선의 변화에 관한 연구

서정철 · 이민용 · 고영복

원광대학교 자연과학대학 물리학과, 익산, 570-749

(1997년 9월 15일 받음, 1997년 10월 15일 최종수정본 받음)

유화 spinel $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 에 대한 Mössbauer Spectrum을 자기적 전이온도 부근에서부터 액체 헬륨 온도까지 여러 온도 범위에 걸쳐 측정하였다. 사면체 자리에 놓여있는 Fe^{2+} 이온은 Jahn-Teller active로서의 역할을 하여 자기적 전이온도 이하에서부터 결정 구조상에 일그러짐을 유도하여 전기 4중극자를 형성하게 된다. 초미세 자기장은 100 K 근방에서 최대 값을 갖고 온도가 감소할수록 급히 감소하는 현상을 보이고 있다. 전기 4중극자 상호작용과 자기 2중극자 상호작용 크기의 비 R 은 자기적 전이온도에서 0의 값이었으나 온도가 내려감에 따라 증가하여 4.2 K에서는 5.4의 값을 가지고 있다. 초미세 자기장의 방향과 최대 전기장 기울기 주축과의 각 θ 의 최적 값은 0이며 최대 전기장 기울기의 비 대칭성 매개변수 η 는 0.25 근방임이 밝혀졌다. 이 경우의 Mössbauer spectra 컴퓨터 모사는 실험결과와 잘 일치하고 있다.

I. 서 론

CoCr_2S_4 는 준 강자성체 물질로서 실온에서 cubic spinel 구조를 가지며 Cr^{3+} 가 팔면체 자리를 강하게 선호하기 때문에 사면체 자리에 Co가 2+ 상태로, 팔면체 자리에는 Cr만이 3+가 상태로 존재하고 있는 것으로 알려져 있으며 격자상수는 9.923 Å 근방인 것으로 발표되었다. [1][2]

FeCr_2S_4 역시 실온에서 cubic spinel 구조로 Fe^{2+} 가 사면체 자리에, 그리고 Cr^{3+} 이 팔면체 자리에 존재하고 격자상수는 9.96 Å 근방으로서 두 물질이 거의 비슷한 성질을 가지고 있는 것으로 보고되어왔다. [3] 그러나 사면체 자리 T_d 에 존재하는 Fe^{2+} 는 ${}^5T_{2g}$ 와 5E_g 준위로 나뉘어지는데 바닥상태인 5E_g 가 아직도 degenerate 된 상태로 존재하고있어 액체질소온도 근방의 저온에서는 결정 자체가 c 축 방향으로 확대, 또는 축소되는 Jahn-Teller distortion이 일어날 수 있음을 보였다. [4] 이 두 물질이 혼합된 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 경우 Co의 성분이 증가할수록 distortion의 효과가 증가되고 있는 것으로 밝혀져 있다. [5][6][7]

본 논문에서는 CoCr_2S_4 의 사면체 자리에 있는 Co의 일부(5%)를 Fe로 대체하여 여기서 일어나는 Jahn-Teller 효과를 Mössbauer spectrum으로 극 저온으로부터 상온까지 측정하여 분석하고자 한다.

II. 실험 사항

시료 $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 는 고온에서 직접 합성법으로 제조되었다. 금속 성분의 일부가 산화된 상태로 존재할 가능성이 있어 수소로 환원과정을 거쳐 수분과 산소를 제거한 후 당량 비로 질량을 측정하여 진공 중에서 석영관에 봉입하였다. 이 시료를 전기로에서 600 °C로 1일간, 800 °C로 1일간, 그리고 1100 °C에서 3일간 가열하여 냉각시킨 다음 agate에 갈아서 수압기로 찍어 pallet을 만들고 이를 다시 진공 중에서 봉입하여 1100 °C로 5일간 가열하였다. 이때 사용한 Fe는 Mössbauer 측정을 위하여 ${}^{57}\text{Fe}$ 동위원소가 92%로 농축된 물질을 사용하였다.

Mössbauer spectrum은 FAST ComTex 사의 등가 속도형으로 삼각파 형태의 drive로 설정하였고, ${}^{57}\text{Co}$ source는 rhodium matrix에 침투시킨 20 mCi를 사용하였다. 시료는 두께가 일정하고 단위 면적 당 ${}^{57}\text{Fe}$ 의 양이 0.2 mg이 되도록 분말형태에서 Benzophenon과 혼합하여 압축한 상태로 측정하였다. 극 저온의 측정은 Janis사의 cryostat에 액체 질소와 액체 헬륨을 이용하여 시료의 온도를 냉각시키면서 실시하였다.

III. 결과 및 논의

$\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 Mössbauer spectrum을 액체 헬륨 온도에서부터 실내 온도까지 여러 온도에서 취하여 그

중 몇 개를 Fig. 1과 Fig. 2에 전시하였다. 큐리 온도 바로 아래에서는 자연 철과 같은 6개의 일반적인 모습을 하고 있으나 온도가 내려가면서 전기 4중극자로 인하여 좌우 대칭성이 무너지기 시작하면서 동시에 선 폭의 크기가 각 선마다 변화를 보이기 시작한다. 액체질소 온도에서는 1, 4번째의 선 폭이 매우 증가하였으며 40 K 근방에서는 1, 2번째의 두 개 선이 한곳으로 모여지게 되었다. 30 K 이하에서는 각 선의 세기와 위치가 매우 심한 변화를 보이면서 일반적인 자연 철의 6개선 모양은 없어지고 6개 또는 7개선이 임의의 위치에 존재하고 있다.

우선 본 시료에서 나타나는 가장 특징적인 모습은 전기 4중극자 상호작용이 큐리 온도 근방에서는 매우 작으나 온도가 감소하면서 급격히 증가하여 극 저온에 이르러서는 자기 2중극자 상호작용보다 훨씬 더 커진다는 사실이다. 따라서 이러한 경우 Mössbauer spectrum을 분석하기 위해서는 일반적으로 사용되는 자기 2중극자의 핵에너지 준위에서 섭동법으로 전기 4중극자 상호작용을 처리하던 방법은 더 이상 이용이 불가능하고 두 가지 상호작용의 Hamiltonian을 동시에 고려하여야만 한다. [8]

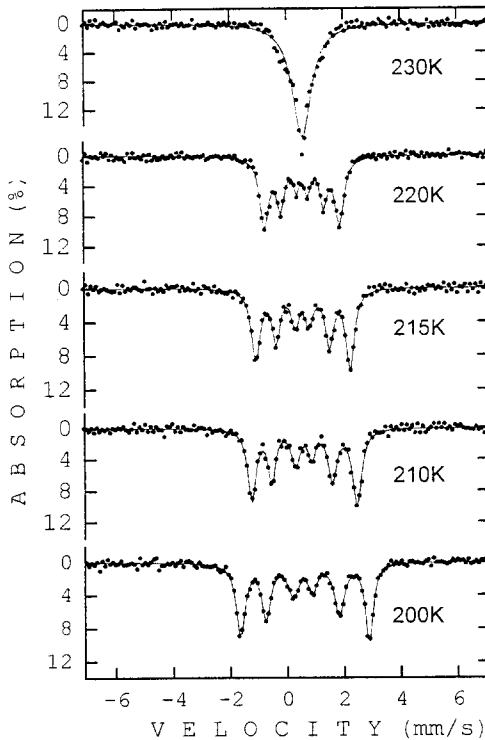


Fig. 1. Mössbauer spectra of $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ near the magnetic ordering temperature.

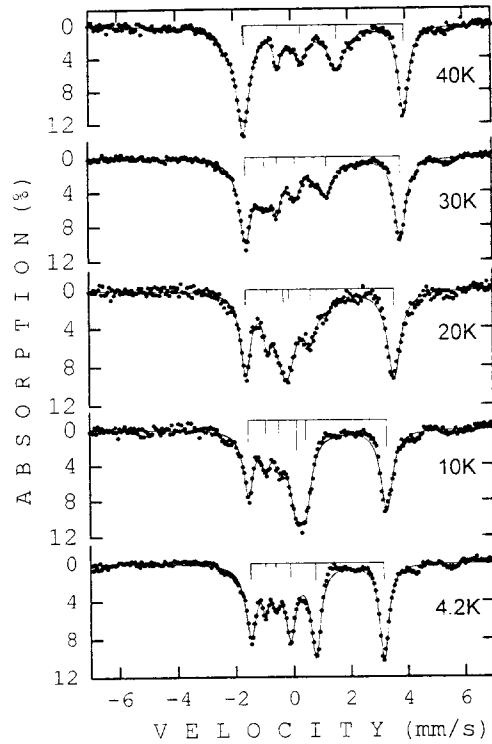


Fig. 2. Mössbauer spectra of $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at low temperature.

자기 2중극자 상호작용과 전기 4중극자 상호작용이 모두 존재하는 경우에 핵의 섭동 Hamiltonian은 스핀 I , 초미세자기장 H , 전기 4중극자 모먼트 Q , 최대 전기장 기울기 eq 에서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\chi = -g_N \mu_N I \cdot H + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z'^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_x'^2 + I_y'^2) \right] \quad (1)$$

여기서 g_N 은 핵의 Lande' 분열인자, μ_N 은 핵 magneton, η 는 최대 전기장 기울기의 비대칭 매개변수이고, $x'' y'' z''$ 은 전기장 기울기 텐서 (electric field gradient tensor)의 세 주축을 나타내며

$$I_{\pm}'' = I_x'' \pm i I_y'' \quad (2)$$

이다.

H 의 방향이 $x'' y'' z''$ 좌표축에 관하여 극 좌표 각 (θ', ϕ')을 이룬다고 가정하자. H 의 방향을 z 축으로 잡고, x 축을 z 와 z'' 축을 포함하는 평면 내에 잡고, y 축

을 이 평면에 수직 방향으로 놓으면, x 축과 y 축의 $x'' y'' z''$ 좌표 계에 대한 극 좌표 각은 각 $(\theta' + 90^\circ, \phi'), (90^\circ, \phi' + 90^\circ)$ 가 된다. (Fig. 3 참조)

그러면

$$\chi = -g_N \mu_N H I_z + \frac{e^2 q Q}{\{4I(2I-1)\}} \cdot [I_z^2 (3\cos^2 \theta' + \eta \sin^2 \theta' \cos 2\phi') - I(I+1) + 1/4(I_+^2 + I_-^2) \cdot \{3\sin^2 \theta' + \eta(1 + \cos^2 \theta') \cos 2\phi'\} + 1/2 i (I_+^2 - I_-^2) \eta \cos \theta' \sin 2\phi' + 1/4(I_+ I_- + I_- I_+) \sin^2 \theta' (3 - \eta \cos 2\phi') - 1/2(I_+ I_z + I_z I_+ + I_- I_z + I_z I_-) \sin \theta' \cos \theta' (3 - \eta \cos 2\phi') + 1/2 i \eta (I_+ I_z + I_z I_+ - I_- I_z - I_z I_-) \sin \theta' \sin 2\phi'] \quad (3)$$

가 된다.

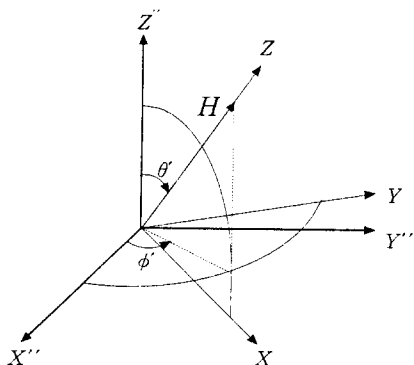


Fig. 3. Direction of the magnetic hyperfine field respect to the principle axis x'', y'', z'' of the electric field gradient.

이와 같은 섭동 Hamiltonian으로 인한 핵의 에너지 준위 $|I, M_I\rangle$ 의 에너지 분열을 구하려면 $(2I + 1) \times (2I + 1)$ 행렬

$$\langle I M_I | I M_I' \rangle \quad (4)$$

을 대각선화 하여야 한다.

^{57}Fe 의 14.4 keV 만큼 들뜬 준위의 경우 ($I = 3/2$)에 대해서 상기 행렬요소를 구해 보면

M_I	M_I'	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3/2	χ_{11}	χ_{21}^*	χ_{31}^*	0	
1/2	χ_{21}	χ_{22}	0	χ_{31}^*	
-1/2	χ_{31}	0	χ_{33}	$-\chi_{21}^*$	
-3/2	0	χ_{31}	$-\chi_{21}$	χ_{41}	

가 되는데 여기서 각 행렬요소를 $g_1 \mu_N H$ 의 단위로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\chi_{11} = \frac{3}{2} + E'_Q$$

$$\chi_{21} = \frac{\sqrt{3}}{6} R [-3 \sin \theta' \cos \phi'$$

$$+ \eta \sin \theta' (\cos \theta' \cos 2\phi' - i \sin 2\phi')]]$$

$$\chi_{31} = \frac{\sqrt{3}}{12} R [3 \sin^2 \theta' + \eta(1 + \cos^2 \theta') \cos 2\phi' - 2i \eta \cos \theta' \sin 2\phi']$$

$$\chi_{22} = \frac{1}{2} - E'_Q$$

$$\chi_{33} = -\frac{1}{2} - E'_Q$$

$$\chi_{41} = -\frac{3}{2} + E'_Q$$

$$E'_Q = \frac{1}{4} R (3 \cos^2 \theta' - 1 + \eta \sin^2 \theta' \cos 2\phi') \quad (5)$$

여기서 R 은 전기 4중극자 상호작용과 자기 2중극자 상호작용의 세기의 비

$$R = \left| \frac{e^2 q Q}{2g_1 \mu_N H} \right| \quad (6)$$

를 나타낸다.

θ', ϕ', η' 및 R 값이 주어지면 위의 4×4 행렬을 대각선화 함으로써 고유치 $E'_n (n = 1, 2, 3, 4)$ 과 고유함수

$$\begin{aligned}
 |\phi_n\rangle = & a_{1n} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + a_{2n} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & + a_{3n} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + a_{4n} \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

를 얻을 수 있다.

한편 ^{57}Fe 핵의 바닥상태 ($I=1/2$)는 전기 4중극자 모우먼트를 갖지 않으므로 자기 2중극자 상호작용으로 인한 에너지 분열만이 존재한다. 즉 섭동 에너지와 고유백터는

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} g_0 \mu_N H, \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 & -\frac{1}{2} g_0 \mu_N H, \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

이다. ^{57}Fe 의 4개의 들뜬 부 준위와 2개의 바닥 부 준위 사이에는 8개의 전이가 가능하며 각각의 경우에 대한 전이 확률을 계산할 수 있으므로 Table. 1과 같은 결과를 얻을 수 있다.

Table 1. Transition energies and relative intensities of ^{57}Fe sublevels in the first excited state and ground state.

번호	에너지	상대적인 세기
1	$E'_1 + \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$3 a_{11} ^2 + 2 a_{21} ^2 + a_{31} ^2$
2	$E'_2 + \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$3 a_{12} ^2 + 2 a_{22} ^2 + a_{32} ^2$
3	$E'_1 - \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$ a_{21} ^2 + 2 a_{31} ^2 + 3 a_{41} ^2$
4	$E'_3 + \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$3 a_{13} ^2 + 2 a_{23} ^2 + a_{33} ^2$
5	$E'_1 - \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$ a_{22} ^2 + 2 a_{32} ^2 + a_{42} ^2$
6	$E'_4 + \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$3 a_{14} ^2 + 2 a_{24} ^2 + a_{34} ^2$
7	$E'_3 - \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$ a_{23} ^2 + 2 a_{33} ^2 + 3 a_{43} ^2$
8	$E'_4 - \frac{1}{2} g_0 \mu_N H$	$ a_{24} ^2 + 2 a_{34} ^2 + 3 a_{44} ^2$

Table. 1에서 보는 바와 같이 8개 선의 위치는 4개의 고유치 E'_n ($n=1, 2, 3, 4$)와 초미세 자기장 H 만으로 결정될 수 있다. 따라서 Mössbauer spectrum을 8개의

Lorentzian으로 fitting 하여 그 결과로부터 4개의 고유치 E'_n ($n=1, 2, 3, 4$)와 초미세 자기장 H 의 값을 결정할 수 있다. 또한 이 결과로부터 전기 4중극자 이동 값을 구하기 위해서는, 주어진 θ', ϕ', η' 및 R 값에 대하여 4×4 행렬을 컴퓨터로 대각선화 함으로써 고유치를 얻고, 이를 이용하여 8개선의 상대적 위치와 상대적 세기를 계산하여 그 결과를 실험으로 얻어진 선의 위치 및 세기와 비교하여 가장 근접하는 θ', ϕ', η' 및 R 값을 찾아낸다.

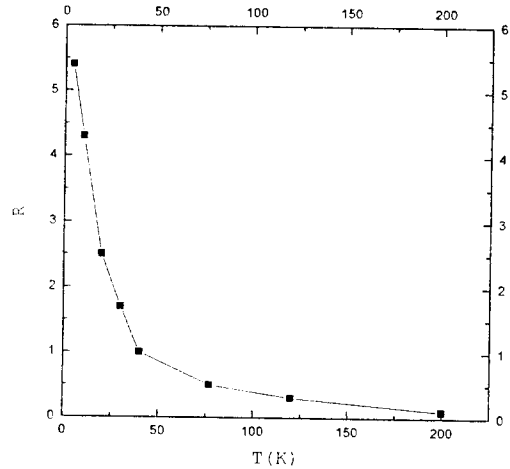


Fig. 4. Temperature dependence of the magnitude of the interaction ratio between the electric quadrupole and magnetic dipole interaction.

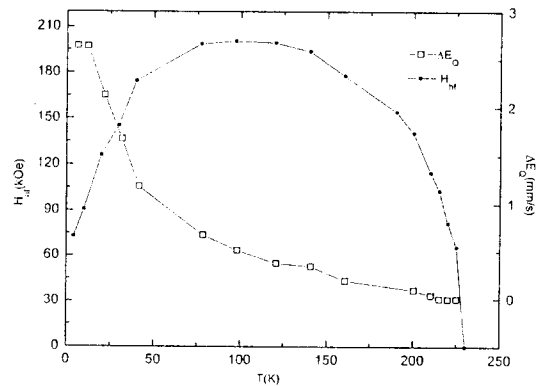


Fig. 5. Temperature dependence of the quadrupole shift and hyperfine field for $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

본 시료의 경우 실험 값에 가장 일치하는 형태로는 $\theta' = \phi' = 0$ 과 $\eta' = 0.25$ 근방이었으며 측정 온도에 따라 R 값이 매우 심하게 변화하고 있다. 이러한 결과로부터 얻어진 온도에 따른 R 의 변화를 Fig. 4에서 나타내고 있는데 큐리 온도 근방에서는 거의 0에 가까운 약한 전기 4중극자 상호작용의 세기가 극 저온에서는 초미세 자기장의 4.5배에 달하는 급격한 증가 현상을 보이고 있다. 여기서 구한 R 을 이용하여 전기 4중극자 상호작용의 세기를 나타내는 $e^2 qQ/2$ 의 값은

$$\left| \frac{e^2 qQ}{2} \right| = R g_1 \mu_n H \quad (9)$$

에 의해 구해질 수 있다. 이상으로 얻어진 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 예상한 바와 같이 전기 4중극자 이동치 $\Delta E_Q = e^2 qQ/2$ 은 큐리 온도 근방에서 0의 값을 갖고 있으나 온도가 감소함에 따라서 서서히 증가하다가 50 K 이하에서 급격히 증가하기 시작한다. 반면에 초미세 자기장 H 는 100 K 근방까지는 온도감소에 따라 증가하다가 그후로는 다시 감소하는 현상을 보이고 있다.

이상과 같은 실험 결과로부터 다음의 결론을 얻을 수 있다. 우선 실내온도에서 결정이 cubic spinel 구조임이 밝혀져 있으므로 큐리 온도 근방에서 전기 4중극자의 크기가 0으로 존재하고 또한 6개 선 외의 다른 흔적을 볼 수 없는 것으로 보아 Fe^{2+} 가 spinel 구조의 사면체 자리에만 존재하는 사실을 확인할 수 있다. 그런데 온도가 감소함에 따라 전기 4중극자가 증가하고 초미세 자기장

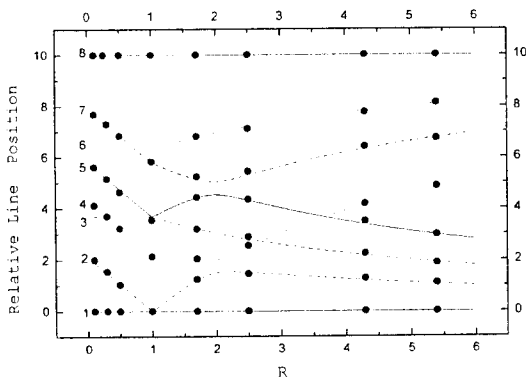


Fig. 6. Variations of relative line positions with the magnitude of the interaction ratio R between the electric quadrupole and magnetic dipole interaction, obtained from $\theta = 0, \eta = 0.25$.

의 세기가 감소하는 것으로 나타났는데 이는 사면체 자리에 존재하는 Fe^{2+} 가 Jahn-Teller 효과를 나타낼 수 있는 이온으로서 결정의 c 축 방향으로 distortion이 일어난다고 볼 수 있다. [9][10] 그 이유는 사면체 자리에 존재하는 Fe 이온의 에너지 준위가 주위의 이온들과의 상호작용으로 5D 의 준위가 5E_g 와 $^5T_{2g}$ 로 갈라지는데 바닥 상태인 5E_g 는 아직 degenerate 된 상태에 있다. 만일 여기에 축 대칭성 결정 장이 가해지면 5E_g 는 한 개의 singlet와 한 개의 doublet으로 갈라져서 더 낮은 에너지 준위를 형성할 수 있게 되는데 저온상태로 되면 이들 중 바닥상태에만 존재하게된다. 따라서 distortion이 일어나기 전보다 낮은 에너지 상태를 유지하기

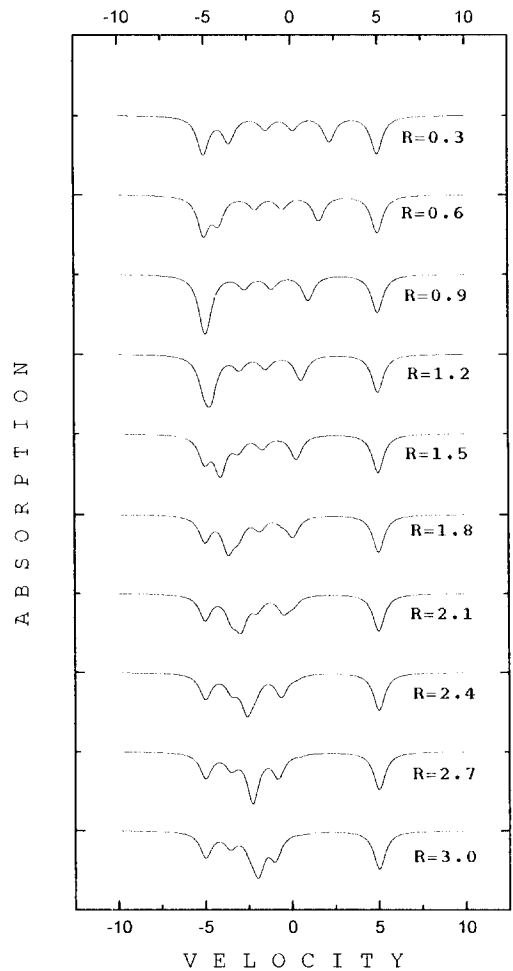


Fig. 7. Simulation of Mössbauer spectra from $R = 0.3$ to $R = 3.0$ at $\theta = 0, \eta = 0.25$.

위해서 스스로 distortion이 일어나는 것이다. 이것은 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 연구에서 밝혀진 바와 같이 본 시료의 경우도, 비록 Fe^{2+} 가 소수를 차지하고 있지만, Jahn-Teller 효과가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 저온으로 갈수록 결정의 일그러짐이 심화되고 동시에 전기 4중극자의 크기가 증가하며 초미세자기장은 초 교환 상호작용의 세기가 감소하여 온도가 저온으로 내려감에도 불구하고 그 크기가 감소하게 되는 것이다. 이 과정에서 Mössbauer spectrum의 모양이 온도에 따라 크게 변화하게 되는데, 실험 결과로 얻어진 $\theta' = 0$, $\phi' = 0$ 과 $\eta' = 0.25$ 의 경우에 대하여 컴퓨터 모사로 R 의 변화에 따라서 8개 선의 상대적 위치를 Fig. 6에 실 선으로 나타내었

다. 또한 실험으로부터 얻어진 선의 위치를 상대적 크기로 변환하여 그 결과를 점으로 표시하였는데 이론과 잘 일치하고 있다.

Fig. 7, Fig. 8은 R 의 변화에 따라서 Mössbauer spectrum의 모양이 변화하는 과정을 컴퓨터로 모사 하여 나타낸 것이다. 여기서 각 선의 위치 및 세기의 변화가 실험에서 얻어진 모양과 매우 일치하는 것을 알 수 있다. 단, 액체질소 온도 근방에서의 측정된 spectrum상에 비대칭적 선 폭의 변화가 일어나고 있는데 이는 dynamic Jahn-Teller distortion 현상이 존재함을 나타내주고 있다.

감사의 글

이 논문은 1996년 원광대학교 교내연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드린다.

참고 문헌

- [1] P. M. Raccach, R. J. Bouchard and A. Wold, J. Appl. Phys. **37**, 1435 (1966).
- [2] G. Shirane, D. E. Cox and S. J. Pickart, J. Appl. Phys. **35**, 945 n(1964).
- [3] R. J. Bouchard, P. A. Russo and A. Wold, Inorg. Chem. **4**, 685 (1965).
- [4] M. R. Spender and A. H. Morrish, Can J. Phys. **50**, 1125 (1972); M. R. Spender and M. H. Morrish, Solid State Comm. **11**, 1417 (1972).
- [5] L. Treitinger, H. G ber and H. Pink, Mat. Res. Bill. **11**, 1395 (1976).
- [6] H. N. Ok, K. S. Baek and J. C. Sur, Solid State Commum. **60**, 955 (1985).
- [7] J. C. Sur, S. Y. Lee, C. S. Kim, X. Z. Zhou and A. H. Morrish, J. Korean. Phys. Soc., **26**, 90 (1993).
- [8] 옥항남, 피스바우어 분광학, 민음사 (1996) pp. 68~77.
- [9] J. B. Googenough, J. Phys. Chem. Solids, **25**, 151 (1964).
- [10] J. A. Tjon and M Blum, Phys. Rev. **165**, 456 (1968).

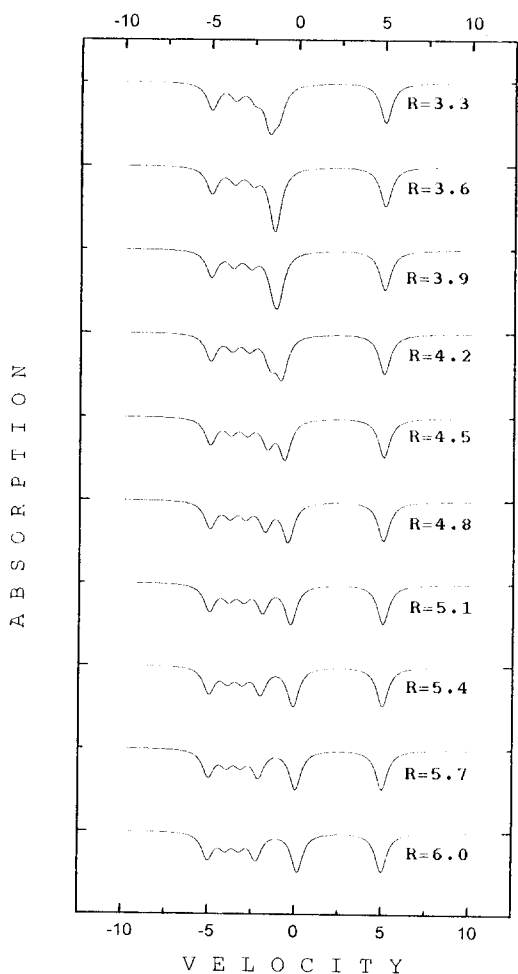


Fig. 8. Simulation of Mössbauer spectra from $R=3.3$ to $R=6.0$ at $\theta=0$, $\eta=0.25$.

The Mössbauer Spectra Changes Due to the Jahn-Teller Distortion in Sulphur Spinel $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Jung Chul Sur, Min Yong Lee and Young Bok Ko

Department of physics, Wonkwang University, Iksan 570-749

(Received 15 September 1997, in final form 15 October 1997)

Sulphur Spinel $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_2\text{S}_4$ has been studied with Mössbauer Spectroscopy between 4.2 K and room temperature. The Fe^{2+} ion in a tetrahedral site is the Jahn-Teller active and the dynamic Jahn-Teller distortion starts below the magnetic ordering temperature. The distortion cause a quadrupole shift to appear which increases with decreasing temperature. The magnetic hyperfine field has a maximum at 100 K and then decreases with decreasing temperature. The magnitude of the interaction ratio R between the electric quadrupole and magnetic dipole interaction increases from 0 near the magnetic ordering temperature to 5.4 at 4.2 K. The optimum values of θ , the polar angle of the magnetic hyperfine field with respect to the principle axis of the electric field gradient (EFG) remains zero and the asymmetry of the EFG η is about 0.25. The simulations of Mössbauer spectra coincidence with the experimental results.