

# 외스바우어 효과를 통한 $FeIn_2S_4$ 에서의 $Fe^{2+}$ 초미세 상호 작용 연구

손배순 · 김삼진 · 김철성\*

국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2007년 1월 17일 받음, 2007년 2월 12일 최종수정본 받음)

$FeIn_2S_4$ 를 제조하여 외스바우어 분광기, X-선 회절기, SQUID 자화율 측정기를 이용하여 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. 결정구조는 역스피넬 구조로 In 이온은 각각 사면체 자리(A site)와 팔면체 자리(B site)에 동시에 존재하는데 비하여, Fe 이온은 팔면체 자리에만 존재하였다. Curie-Weiss 역자화율에 따른 유효자기모멘트는  $5.09 \mu_B$ 였으며, 넬온도(Néel temperature)는 13 K였다. 이와 같이 낮은 넬온도는 팔면체 자리의  $Fe^{2+}(B)-S^2--Fe^{2+}(B)$ 의 초미세 상호작용이 약하기 때문인 것으로 설명되어진다. 전기자중극자 상호작용의 온도 의존성은 z-축에 따른 결정장 이론으로 설명되어진다.

**주제어** : 역 스피넬, 격자 상호작용, 외스바우어 스펙트럼

## I. 서 론

칼코겐 스피넬(Chalcogenide Spinel)  $MCr_2X_4$ (M = Fe, Co, Cu, Cd; X = S, Se) 물질들은 치환되는 M 이온에 따라서 다양한 자기적 성질을 가지고 있다[1-4].  $CuCr_2Se_4$ 와  $CdCr_2Se_4$  물질들에서 금속 전도성(metallic conduction)과 큰 자기-광학 적 효과(magneto-optical effect)가 나타난다고 보고되고 있다 [5]. 또한,  $FeCr_2S_4$  물질에서는 초거대자기저항(colossal magnetoresistance: CMR) 효과뿐만 아니라, 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)와 구조 전이(structural phase transition)가 나타나는 것으로 알려져 있으며[6, 7], 최근  $FeSc_2S_4$ 와  $MnSc_2S_4$  물질들에서는 스핀-절연체(spín-frustration) 효과가 나타나는 것으로 보고되고 있다[8]. 또한 칼코겐 스피넬 물질들은 릴렉서 강유전체(relaxor ferroelectricity)와 초거대 자기 캐패시터(colossal magneto-capacitance) 효과가 나타나서 다시 각광받고 있다[9]. 이러한 특성은 위상학적인 절연체(topological frustration)를 가지는 동형이온(isomorphisms)의 경쟁에 의한 것과 안텔러(Jahn-Teller) 효과, 자기 모멘트의 기하학적인 절연체(geometric frustration)에 의한 것으로 알려져 있다. 그러므로, 다양한 특성을 보이는 칼코겐 스피넬에서의 상호작용 메커니즘을 설명할 필요가 있다. 본 논문에서는  $FeIn_2S_4$  유화물의 양이온 정렬과 관련된 전기자중극자 상호작용을 중심으로 자기적 특성을 연구하였다.

순도 99.99% 이상의 시약 Fe, In를 정확한 당량비로 마노에서 혼합하여, 분쇄한 후 고순도의 시약 S를 석영관 바닥에 넣고 그 위에 금속물질을 넣어  $10^{-5}$  torr의 진공에서 봉입하였다. 1차 열처리에서 급속한 온도 상승은 황의 증기압 상승을 가져오므로 석영관이 폭발하는 것을 막기 위하여  $0.4^\circ C/min$ 의 속도로 온도를 서서히 증가시켰으며  $120^\circ C$ 에서 5시간,  $350^\circ C$ 에서 10시간,  $480^\circ C$ 에서 24시간,  $1000^\circ C$ 에서 72 시간 유지 후, 냉각 시에는 황의 추출을 막기 위해 2일에 걸쳐 서냉하여 1차 열처리를 하였다. 이와 같이 얻은 시료는 균질성의 재고를 위하여 마노에서 곱게 분쇄한 후, 유압기를 써서 pellet으로 만들어 석영관 내에 진공 봉입한 후 2차 열처리를 수행하였다. 위의 열처리과정에 봉입한 석영관 외벽에 고순도의 질소가스를 흘려 시료 내부로 산소가 확산되는 것을 방지하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해  $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips사 X-선 회절기를 이용하였다. 외스바우어 스펙트럼은 전기동역학적 등가속도형 외스바우어 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨  $^{57}Co$  단일선을 사용하였다. 시료의 양은  $^{57}Fe$ 의 밀도가  $0.214 mg/cm^2$ 이 되도록 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. SQUID(superconducting quantum interference device) 자화율 측정기는 10 kOe의 범위내의 외부 자기장을 조절하면서 2 K부터 360 K 온도 구간에 걸쳐 온도에 따른 자기모멘트 값을 측정 하였다.

## II. 실험 방법

$FeIn_2S_4$  시료는 진공 중에서 직접 합성법으로 만들어졌다.

## III. 결과 및 논의

$FeIn_2S_4$ 의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절기를 사용하였다. 구조 분석 결과 결정구조는 공간 그룹이  $Fd3m$

\*Tel: (02) 910-5121, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

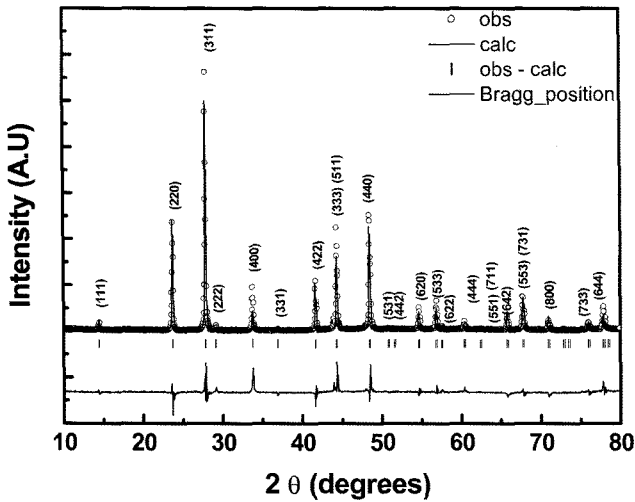


Fig. 1. Refined X-ray diffraction patterns of the  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  sample at room temperature.

Table I. Results of refinement parameters of X-ray diffraction on  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [ $Fd\bar{3}m$ : In (8a); Fe, In (16d); S (32e ( $u,u,u$ ))].

	$\text{FeIn}_2\text{S}_4$
$a_0$ (Å)	10.62
$u$ (S)	0.261
$d_{\text{In-S(A)}}$ (Å)	2.496
$d_{\text{In-S(B)}}$ (Å)	2.546
$d_{\text{Fe-S(A)}}$ (Å)	2.546

In(8a); Fe, In(16d); S(32e) ( $u,u,u$ )]인 입방인 역 스피넬 (inverse spinel) 구조로 확인되었다. Fig. 1은 상온에서 시료의 X선 회절도이다. 전형적인 입방 스피넬 구조의 회절도와 일치한다. 보다 정밀한 시료의 결정구조, 양이온 분포, 점유도 및 음이온 위치를 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의해 정련을 수행하였다. 분석 시 Fullprof 프로그램을 이용하였으며, 분석결과 격자상수는  $a_0 = 10.618 \text{ \AA}$ 이었으며, X선 회절 결과 값을 Table I에 제시하였다. 본 연구에서 얻어진 X선 회절 선은 스피넬 구조 이외의 어떤 회절선도 보이지 않았으며 정련의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 일치함을 보이고 있다. X선 회절 분석결과 비자성 이온 In은 각각 사면체 자리(tetrahedral site : A site)와 팔면체 자리(octahedral site : B site)에 각각 자리하고 있는 역스피넬 구조임을 확인할 수 있었다. 시료의 양이온 분포는  $[\text{In}]^{\text{A}}[\text{Fe}, \text{In}]^{\text{B}}\text{S}_4$ 로 결정되었다.

$\text{FeIn}_2\text{S}_4$  시료의 자기적 성질을 연구하기 위해, SQUID 자화를 측정기와 피스바우어 분광실험을 수행하였다. Fig. 2는 SQUID 자화율 측정기를 이용한 자화율 실험의 결과를 나타낸다. 자기장을 인가하지 않고 시료를 2 K까지 온도를 내린 후 100 Oe 외부 자장 하에서 360 K까지 온도를 올리며 자화를 측정하고 ZFC와 100 Oe 외부 자장 하에서 온도를 내리며

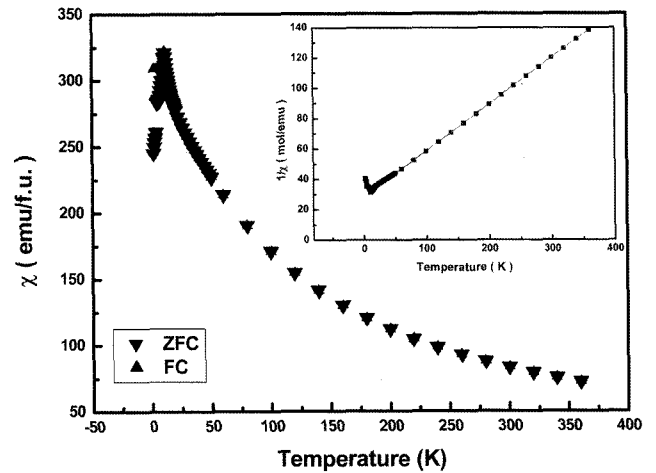


Fig. 2. The temperature dependence of magnetic susceptibilities for  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . The insert in this Fig. 2 shows inverse susceptibility curve, and solid line shows Curie-Weiss fit of the curve.

자화를 측정한 FC 데이터이다. 온도에 따른 자화값이 온도가 증가함에 따라 자화값이 증가하다가 Néel 온도(13 K) 이상에서는 온도에 따라 감소하는 경향을 보이며, 이로부터 반강자성 물질임을 확인할 수 있었다. 또한 온도에 따른 역자화를 값과 상자성 영역에서 Curie-Weiss 법칙에 의해 온도에 따른 역자화율 데이터를 맞추는 결과를 Fig. 2에 삽입하였다.

상자성 영역에서 Curie-Weiss 법칙으로부터 온도에 따른 역자화율 값으로부터 유효 자기모멘트(effective magnetic moment;  $\mu_{\text{eff}}$ )를 계산하였으며, 계산 결과  $\mu_{\text{eff}}$  값이  $5.09 \mu_B$ 이었다. 이 실험 결과는,  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 총 모멘트를 케도 모멘트가 없다고 가정하고,  $g$  인자를  $g=2$ , 스핀의 양자수  $S=2$ 로 유효자기모멘트  $\mu_{\text{eff}} = g(S(S+1))^{1/2}$ 의 식을 이용하여 계산하였다. 계산 결과 이론값이  $4.89 \mu_B$ 로 실험에 의한 유효자기모멘트  $5.09 \mu_B$ 와 차이가 나며 이는  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 총 모멘트에 케도모멘트 기여분이 있기 때문인 것으로 해석된다.  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ 의 Néel 온도는 13 K였으며, 이는 자기적 성질에 관여하는 Fe 이온이 B 자리에 위치해  $\text{Fe}^{2+}(\text{B})\text{-S}^{2-}\text{-Fe}^{2+}(\text{B})$ 의 상호작용만이 기여해 낮은 Néel 온도를 야기 시키는 것으로 해석되어 진다. 또한 Curie-Weiss 온도와 Néel 온도의 비율 (frustration parameter  $f$ )은  $f = \theta/T_N = 6.85$ 이었다.

좀 더 명확한 미시적 상호작용 메커니즘을 연구하기 위해 피스바우어 분광실험을 수행하였다. Fig. 3은  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ 의 온도에 따른 피스바우어 스펙트럼을 나타낸다. 반강자성 영역에서 ( $T \leq 13 \text{ K}$ )에서의 케도 모멘트의 기여분이 있음을 피스바우어 스펙트럼을 통해 확인할 수 있었다.

상온에서 피스바우어 스펙트럼은 X선 회절도에서 확인할 수 있었던 결정 구조적으로 뒤틀림이 없음에도 불구하고 전 기사중극자 분열치가 남아있었다. 저온 영역에서 피스바우어

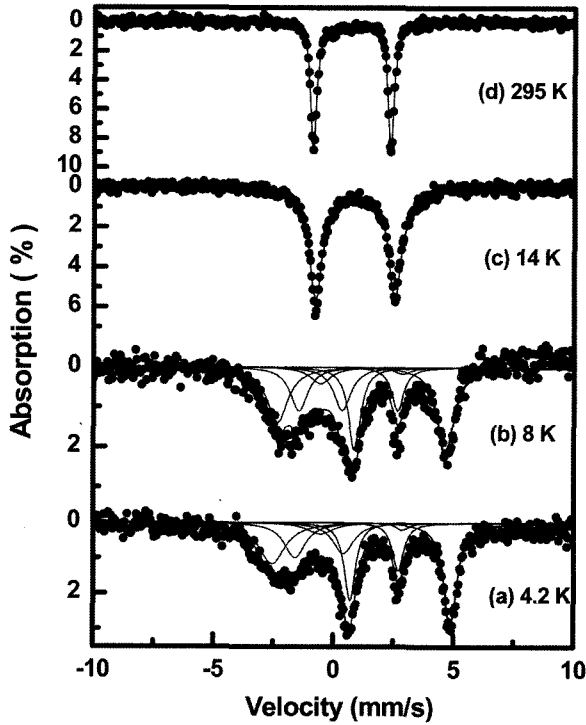


Fig. 3. Mössbauer spectra of FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> at various temperatures.

분석을 위하여 전기시중극자 상호작용을 섭동항으로 두지 않고 전기시중극자 상호작용과 자기시중극자 상호작용의 세기를 동시에 고려한 분석법을 이용하였다[10]. 여기에서 분석시 고려한 변수는 전기장 기울기 텐서의 주축에 대한 초미세 자기장의 방향이 이루는 극좌표각  $\theta$ ,  $\phi$ 와 전기장기울기 텐서의 비대칭매개변수  $\eta$ 와 자기시중극자 상호작용에 대한 전기시중극자 상호작용의 비  $R$ 에 대하여 Hamiltonian의 고유방정식을 계산하여 분석하였다. 여기서  $R$ 은 Eq. (1)으로 정의된다.

$$\left| \frac{e^2 q Q}{2} \right| = R g_1 \mu_n H_{hf} \quad (1)$$

이렇게 하여 얻어진 초미세자기장  $H_{hf}$ , 전기시중극자 분열치  $E_Q$ , 이성질체 이동치  $\delta$ 와 분석변수  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\eta$ ,  $R$ 을 계산하여 Table II에 제시하였다.

4.2 K에서 피스바우어 흡수선은 비대칭적이며 선풍이 매우 넓은 것으로 확인되었다. 분석 결과 4.2 K에서의 초미세 자기장(hyperfine magnetic field :  $H_{hf}$ )는 185.5 kOe이었다. 상온에서의 이성질체 이동치(isomer shift :  $\delta$ )는 0.74 mm/s이었으며 이는 Fe의 이온상태가 Fe<sup>2+</sup>(ferrous)인 것으로 결론지어진다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 반강자성 영역( $T \leq 13$  K)에서 Fe<sup>2+</sup> 이온의 궤도 모멘트 기여분으로 인한 큰 시중극자 상호작용으로 인해 피스바우어 스펙트럼이 비대칭적이며 일

Table II. Mössbauer parameters on FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> at various temperatures. The  $H_{hf}$  is hyperfine field,  $\Delta E_Q$  is quadrupole splitting,  $\theta$  and  $\phi$  are the polar and azimuthal angles, respectively, of  $H_{hf}$  with respect to the principal axes of the electric field gradient (EFG) tensor, and  $\eta$  is the asymmetry parameter of the EFG and  $R$  is ratio of electric quadrupole interaction to magnetic dipole interaction.

Temp. (K)	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\theta$ (°)	$\phi$	$\eta$	$R$
4.2	169.68	2.87	0.86	46	0	1	2.5
5	165.64	2.97	0.85	46	0	0.95	2.65
6	160.31	2.98	0.87	45	0	0.95	2.75
8	151.61	2.94	0.88	45.3	0	0.94	2.87
10	155.22	2.10	1.15	52	0	0.5	2
15	-	3.27	0.89	-	-	-	-

그러진 형태를 보이고 있다. 이는 SQUID 자화율 측정에서 얻은 유효자기모멘트 결과와 일치함을 확인 할 수 있었다.

전기시중극자 상호작용을 규명하기 위해, 여러 온도에 걸쳐 시중극자 에너지와 결정장 에너지 이론(crystal field theory)을 적용하였다. Fe<sup>2+</sup> 이온이 주변이온들과 팔면체적 결합을 하고 있을 경우, Fe<sup>2+</sup>의 바닥상태 <sup>5</sup>D는 결정장 에너지 ( $H_{cryst}$ )에 의하여 갈라지게 된다. 또한 z-축을 팔면체적 결합의 방향으로 취할 경우, <sup>5</sup>D 준위는 팔면체적 결정장 에너지 ( $H_{oct}$ )와 축대칭 결정장 에너지( $H_{axial}$ )에 의하여 각각 <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> 준위와 <sup>5</sup>E<sub>2g</sub> 준위로 갈라지게 되며, <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> 궤도는 singlet와 doublet으로 갈라진다[11]. 온도변화에 따른 전기시중극자 분열치로부터, singlet 에너지 분열치( $2\Delta_1$ )와 doublet 에너지 분열치( $-\Delta_1$ )를 Eq. (2)에 의해 계산하였으며, 여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수를 나타낸다. 계산 결과 에너지 분열치는 각각 256.30와 -128.15 meV이었다.

$$eq(T) = \frac{-\frac{4}{7}e\langle r^{-3} \rangle_{3d} + \frac{4}{7}e\langle r^{-3} \rangle_{3d} e^{3\Delta_1/k_B T}}{1 + 2e^{3\Delta_1/k_B T}} (1 - R) \quad (2)$$

$$= eq(0) \frac{1 - e^{3\Delta_1/k_B T}}{1 + 2e^{3\Delta_1/k_B T}}$$

#### IV. 결 론

칼코젠 스피넬 물질 FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>에 대하여 Rietveld 정련법을 이용한 결정구조를 분석하였고, 자기적 성질을 연구하기 위해 SQUID 자화율 측정, 피스바우어 실험을 수행하였다. X-선 분석 결과, 입방스피넬의  $Fd3m$  구조임이 밝혀졌다. In 이온이 각각 A 자리와 B 자리에 각각 존재하였으며, Fe 이온은 B 자리에 있는 역스피넬 이었다. SQUID 자화율 측정 분석 결과, Curie-Weiss 법칙에 의한 온도에 따른 역자화율 결과로

부터 유효자기 모멘트는  $5.09 \mu_B$ 이었으며, 반강자성 영역에서는  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 총 자기모멘트에 궤도 모멘트 기여분이 존재하는 것으로 해석되어진다. 또한 약한  $\text{Fe}^{2+}(\text{B})\text{-S}^{2-}\text{-Fe}^{2+}(\text{B})$ 의 상호작용으로 인하여 낮은 Néel 온도를 갖는 것으로 결론지어진다. 온도에 따른 전기사중극자 분열치로부터 결정장 에너지에 의해 갈라진 singlet 에너지와 doublet 에너지 값을 구하였으며, 에너지 값은 각각 256.30, -128.15 meV임을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 충남대 과학재단 ERC(고기능성 자성재료 연구센터)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

[1] L. Fang, P. Y. Zou, X. F. Lu, Z. Xu, H. Chen, L. Shan, and H. Wen, Phys. Rev. B, **71**, 064505 (2005).  
 [2] S. Nomura, T. Takizawa, and S. Endo, J. Phys. Chem. Sol., **66**,

2090 (2005).  
 [3] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, and W. Grill, J. Phys. Chem. Sol., **66**, 2052 (2005).  
 [4] H. Matsushita, T. Ochiai, K. Mikajiri, and A. Katsui, J. Phys. Chem. Sol., **66**, 1937 (2005).  
 [5] T. Ogasawara, K. Ohgushi, Y. Tomioka, K. S. Takahashi, H. Okamoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **94**, 087202 (2005).  
 [6] R. Fichtl, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. Hamberger, V. Fritsch, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett., **94**, 027601 (2005).  
 [7] M. Mertinat, V. Tsurkan, D. Samusi, R. Tidecks, and F. Haider, Phys. Rev. B, **71**, 100408(R) (2005).  
 [8] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Buttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, Phys. Rev. Lett., **92**, 116401 (2004).  
 [9] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, Nature, **434**, 364 (2005).  
 [10] 손배순, 김삼진, 김철성, 한국자기학회지, **14**, 33 (2004).  
 [11] M. Eibschutz, U. Ganiel, and S. Shtrikman, Phys. Rev., **151**, 245 (1966).

## The Hyperfine Interaction for the $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ by Mössbauer Spectroscopy

Bae Soon Son, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim\*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 17 January 2007, in final form 12 February 2007)

The  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  exhibits an inverse spinel which Fe ions are occupied to the octahedral (B) site, while In ions are occupied to both the tetrahedral (A) and the octahedral (B) site. The Néel temperature ( $T_N$ ) is determined to be 13 K. The effective moment of  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  is found to be  $5.094 \mu_B$  from the fit of Curie-Weiss inverse susceptibility for the temperature range over  $T_N$ , implying angular momentum contribution. The angular momentum contribution is shown in Mössbauer spectra for the antiferromagnetic ordering region ( $T \leq 13$  K), too. A weak  $\text{Fe}^{2+}(\text{B})\text{-S}^{2-}\text{-Fe}^{2+}(\text{B})$  interaction is responsible for a low Néel temperature ( $T_N$ ) in  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  system. The temperature dependence of electric quadrupole interaction is explained by z-axial crystalline field energy.

**Keywords** : inverse spinel, sublattice interaction, Mössbauer spectroscopy