

Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

배성환 · 김삼진 · 김철성*

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

(2007년 1월 15일 받음, 2007년 2월 8일 최종수정본 받음)

Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄를 직접합성법으로 제조하여 X-선 회절기(XRD), 진동 시료 자화율 측정기(VSM), Mössbauer 분광기를 이용하여 시료의 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. X-선 회절도 분석 결과, 결정구조는 입방정형 스피넬 구조이며, 공간 그룹은 *Fd3m*으로 격자 상수는 $a_0 = 9.9967 \text{ \AA}$ 로 결정되었다. 100 Oe 인가자장하의 자화 곡선(ZFC: Zero field cooling)에서는 77 K 근방에서 침전 형태의 특이 현상이 관측되었다. VSM과 Mössbauer 스펙트럼 분석 결과 Néel 온도(T_N)는 153 K로 결정되었다. Mössbauer 스펙트럼은 4.2 K에서 커다란 전기 사중극자 상호작용에 의한 비대칭적인 8-line 형태를 나타내었으며 이때의 전기 사중극자 분열치는 2.22 mm/s이었다. 77 K에서 전기 사중극자 분열치는 0.20 mm/s로 급격히 감소하였고 온도 상승과 함께 Mössbauer 스펙트럼 또한 8-line에서 6-line 형태로 변화하였다. 상온에서의 이성질체 이동 값은 0.48 mm/s로 철의 이온 상태가 전 온도 영역에서 Fe²⁺로 결정되어 진다.

주제어 : Mössbauer spectroscopy, 자기 이중극자 상호작용, 전기 사중극자 상호작용, 이성질체 이동, Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄

I. 서 론

FeCr₂S₄ 물질에서 Cu의 치환에 따른 초거대자기저항효과[1, 2]의 관측을 비롯하여, gigantic kerr rotation효과[3]와 obital-glass state[4]에 대한 연구가 이루어지고 있다. FeCr₂S₄는 입방정형 스피넬 구조이고 반도체적 성질[1]을 가지며, $T_N = 170 \text{ K}$ 이하에서 준강자성 성질을 보인다[5]. 또한 물질 내 Fe의 결합으로 스피넬 구조에서 자성 이온 간의 초교환 결합에 참여하는 Fe의 감소로 인한 Curie 온도(T_C)의 감소가 보고되었다[6]. ZnCr₂S₄ 물질의 경우 강상관관계에 대한 bond frustration 현상[7] 등의 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, ZnCr₂S₄는 절연체적 반강자성 성질을 나타내고 있다[8].

본 논문에서는 Zn를 치환한 FeCr₂S₄ 물질의 결정학적 및 자기적 성질에 대하여 X-선 회절법과 진동 시료 자화율 측정기(VSM) 및 Mössbauer 분광법으로 연구하였다.

II. 실험 사항

Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄ 분말 시료를 직접합성법에 의하여 제조하였다. 고 순도의 Fe, Zn, Cr 및 S 분말을 적정당량비로 혼합한 후 10⁻⁶ Torr의 진공 중에서 석영관 내에 봉입하고 1000 °C에서 72시간 유지하였으며 시간당 14 °C씩 실내온도까지 서냉하여 1차 열처리를 하였다. 좀 더 균질한 시료를 얻기 위하여 마노 내에서 곱게 간 후 수압기로 압력을 가하

여 알약 형태로 만들어, 1000 °C에서 56시간 유지하여 2차 열처리를 하였다.

합성된 시료의 결정구조 확인을 위하여 CuK α 선을 사용하는 Phillips 사의 X'pert(PW1827) model을 이용하여 X-선 회절 실험을 수행하였으며 결정학적 특성 분석을 위해 Rietveld 분석법을 이용하여 분석하였다. Mössbauer 분광실험은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기를 이용하였다. Mössbauer 분광실험 시 선원은 RITVERC 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 40 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선을 사용하였고 방사 선원은 실온 상태를 유지하며 측정하였다. 온도 변화에 따른 거시적 자화 특성은 Lake Shore 7300을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄의 상온에서의 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타냈다. X-선 회절도에 대한 분석 결과 단일상의 스피넬(normal spinel) 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. X-선 회절 선 회절강도의 분석을 위하여 Rietveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석프로그램을 이용하였다. 분석 결과 결정구조는 공간 그룹이 *Fd3m*인 입방정형 구조로 격자상수는 $a_0 = 9.9967 \text{ \AA}$ 이고, 음 이온의 위치 파라미터는 $u = 0.2602$ 로 결정되었다. 분석 시 고려한 양 이온의 분포에 의해 각각의 이온들에 대한 위치 파라미터를 바탕으로 site 선호도 및 점유도를 분석하였으며, 분석된 결과를 Table I에 제시하였다.

Fig. 2는 Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr₂S₄ 시료의 온도에 따른 자화 곡선을

*Tel: (02) 910-4752, E-mail: cskim@phys.kookmin.ac.kr

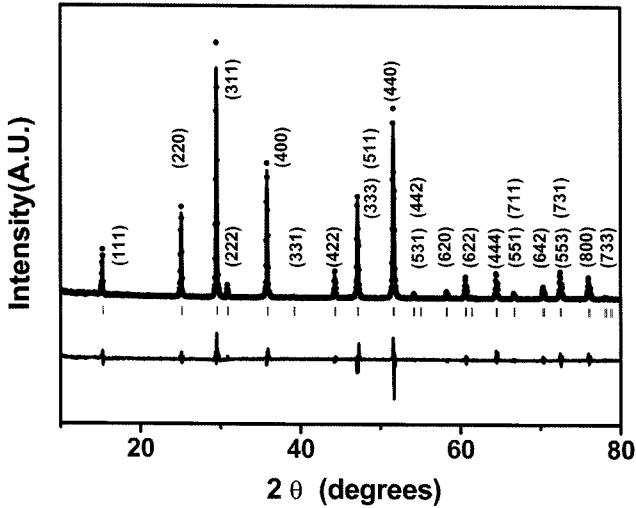


Fig. 1. Refined X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at room temperature. Continuous line represent calculation and difference (obs-cal) pattern. Tick markers correspond to the position of the allowed Bragg reflections.

Table I. Results of refinement parameters of X-ray diffraction on $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$. The determined lattice constant a_0 , anion parameter u and bond lengths between atoms d are listed.

Parameters	a_0 (Å)	u (S)	$d_{\text{Fe-S}}$ (Å)	$d_{\text{Zn-S}}$ (Å)	$d_{\text{Cr-S}}$ (Å)
	9.9967	0.2602	2.3408	2.3408	2.4016

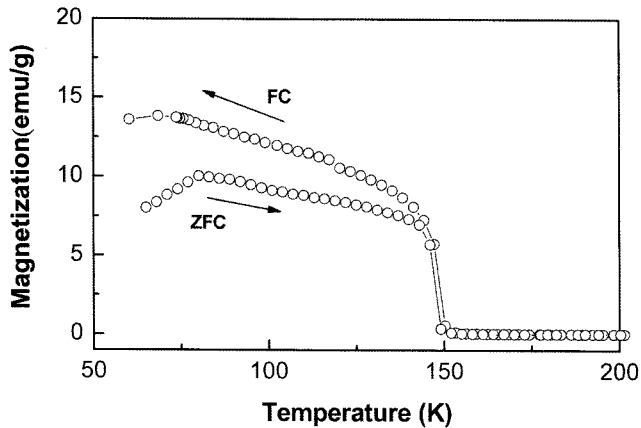


Fig. 2. The temperature dependence of ZFC and FC magnetization curve for the $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ under the external field 100 Oe.

나타내고 있다.

자화 곡선의 측정은 먼저 자기장을 인가하지 않고 시료를 저온까지 온도를 내린 후 100 Oe의 자장 하에서 온도를 올리며 자화 곡선(ZFC : Zero field cooling)을 측정하였으며 100 Oe의 외부 자기장 하에서 온도를 내리며 자화 곡선(FC : Field cooling)을 측정하였다. VSM을 이용한 ZFC와 FC를 분석한 결과 준강자성체에서 상자성체로 전이하는 온도인

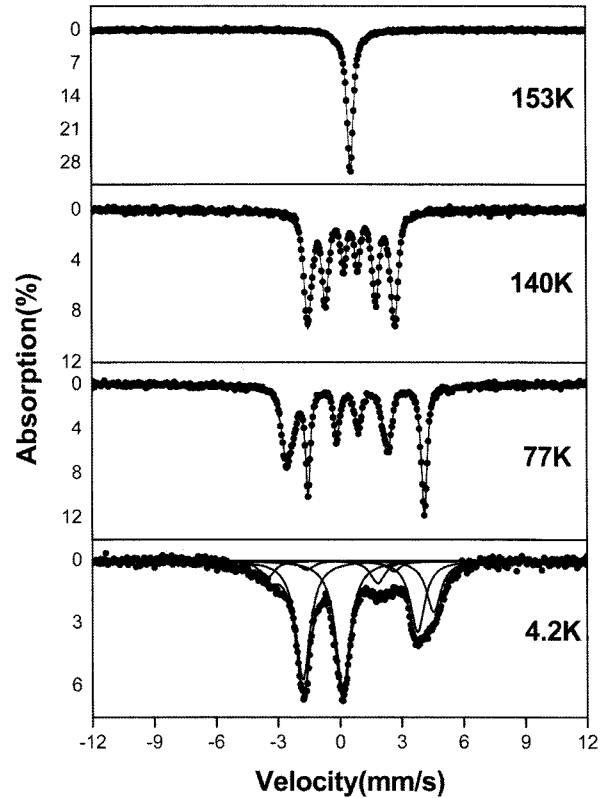


Fig. 3. The Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at various temperatures.

Néel 온도(T_N)는 153 K로 결정되었다. T_N 근방에서 상전이는 ZFC 곡선과 FC 곡선의 상전이 발생 온도가 일치하는 것으로 보아 잠열의 효과가 없는 2차 상전이에 의한 효과로 해석된다. 그러나 T_N 이하로 온도가 내려감에 따라 100 Oe 인가자장하의 ZFC와 FC 자화 곡선의 온도에 따른 자화값 gap이 점차 커지는 불가역적인 현상이 관측되어진다. 이러한 현상은 spin freezing 거동으로 해석되어지며 Masakazu 등의 연구 결과와도 일치한다[9]. 한편 100 Oe 인가자장하의 ZFC 자화 곡선의 77 K 근방에서 점점 형태의 특이 현상이 관측되었다. 이에 대한 해석은 본 연구의 Mössbauer 분석에 의한 전기자중극자 분열치의 온도 의존성과 관련하여 해석된다.

시료의 미시적인 자기적 특성 연구를 위하여 Mössbauer 분광실험을 4.2 K부터 상온구간에 걸쳐 수행하였다. Fig. 3은 $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 물질에 대한 다양한 온도의 Mössbauer 스펙트럼이다.

4.2 K에서 Mössbauer 스펙트럼은 2.22 mm/s에 해당하는 커다란 전기자중극자 분열치에 의하여 각 선의 세기와 위치가 매우 심한 변화를 보이고 있으며, 8개의 공명흡수선이 임의의 위치에서 중첩된 모습을 보이고 있다. 8개의 공명흡수선에 대한 분석을 위하여 전기자중극자 상호작용을 섭동 항으로 두지 않고 전기자중극자 상호작용과 자기이중극자 상호

Table II. The Mössbauer parameters on $Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr_2S_4$. The electric quadrupole splitting ΔE_Q , hyper fine field H_{hf} and isomer shift δ are listed Table II. The value of δ is relative to that of metallic iron.

T (K)	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)
4.2	164(1)	2.22(1)	0.39(1)
77	206(1)	0.20(1)	0.59(1)
140	131(1)	0.02(1)	0.57(1)
153	0	0	0.56(1)
297	0	0	0.48(1)

작용의 세기를 동시에 고려한 분석법을 이용하였다[10]. 주목할 만 한 점은 77 K 이상의 Mössbauer 스펙트럼에서는 전기사중극자 분열치가 0.20 mm/s로 급격히 감소하며 그림에서 보는 바와 같이 8-line 패턴이 아닌 일반적인 자연철과 같은 6개의 공명흡수선이 나타나고 있다. 이는 저온에서의 커다란 전기사중극자 분열치는 Fe^{2+} 이온의 기저상태 5D 가 입방성 결정장에 의해 5T_2 와 5E_g 로 갈라지지만 아직도 축퇴되어 있기 때문에 이 축퇴를 없애기 위하여 Jahn-Teller 일그러짐이 일어나기 때문인 것으로 해석되어진다. ZFC 자화 곡선의 77 K 근방에서 침점 형태의 특이현상이 나타나는 온도와 Mössbauer 스펙트럼의 전기 사중극자 분열치가 급격히 감소하는 온도 구간이 서로 비슷한 영역에서 발생하는 것으로 부터 자기적인 거동의 변화에 의하여 핵 주변의 전기장 기울기 분포에 영향을 받는 것으로 생각된다. $T_N(153 K)$ 이상에서는 6개의 공명흡수선이 단일 선으로 모아지는 것을 관측 할 수 있었으며, 이러한 결과는 VSM을 이용한 온도에 따른 자화 곡선과 일치하는 결과를 보이고 있다. 여러 온도에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 분석하여 초미세자기장 H_{hf} , 전기사중극자 분열치 ΔE_Q , 이성질체 이동값 δ 를 결정하였으며 그 중 대표적인 온도에 대한 값을 Table II에 나타내었다. 분석 결과 상온에서의 이성질체 이동 값은 0.48 mm/s이며, 전 온도 영역에서 금속 철에 대한 상대적인 이성질체 이동 값으로 철의 이온상태가 Fe^{2+} 로 결정할 수 있었다. 본 연구의 결과에서 초미세 자기장의 값이 4.2 K에서 164 kOe이었으나 77 K의 경우 206 kOe로 상승하는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 알려진 자기 이중극자 상호작용의 세기가 온도 상승에 따라 감소하는 것과는 다른 현상이다. 이러한 결과는 초미세 자기장에 기여하는 Fermi 접축 상호작용과 Fe^{2+} 의 궤도 각운동량 때문에 발생하는 궤도 전류 상호작용과의 경쟁 관계 때문에 일정하게 감소하지 않는 것으로 설명할 수 있다[6, 11].

이상에서 살펴본 본 논문의 결론은 다음과 같다. $Fe_{0.9}Zn_{0.1}Cr_2S_4$ 의 단일상 시료를 합성하였고, 이를 Reitveld 정련법을 이용한 결정학적 구조를 분석하였다. X-선 분석 결

과, 결정구조는 $Fd3m$ 입방정형 스피넬 구조이며 격자상수는 $a_0 = 9.9967 \text{ \AA}$ 로 결정되었다. VSM과 Mössbauer 분석을 통하여 $T_N = 153 K$ 로 결정하였고 VSM 분석 결과 T_N 이하에서 ZFC와 FC 자화 곡선의 자화값 gap이 점차 커지는 spin freezing 현상이 관측되었다. Mössbauer 분광실험결과 77 K 이하에서는 커다란 전기 사중극자 상호작용의 기여로 인한 8-line의 공명 흡수선이, 77 K 이상에서는 전기 사중극자 상호작용의 급격한 감소로 인한 6-line의 공명 흡수선만 관측되었다. 저온 영역(77 K 이하)에서의 온도 증가에 따른 초미세 자기장의 증가 현상은 Fe^{2+} 의 Fermi 접축 상호작용과 궤도 전류 상호작용과의 경쟁관계 때문인 것으로 해석된다. Fe 이성질체 이동치 분석 결과 Fe 이온은 Fe^{2+} 로 결정되었다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, Nature, **386**, 156 (1997).
- [2] V. Fritsch, J. Deisenhofer, R. Fichtl, J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, M. Mücksch, M. Nicklas, D. Samusi, J. D. Thompson, R. Tidecks, V. Tsurkan, and A. Loidl, Phys. Rev. B, **67**, 144419 (2003).
- [3] K. Ohgushi, T. Ogasawara, Y. Okimoto, S. Miyasaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **72**, 155114 (2005).
- [4] R. Fichtl, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Fritsch, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett., **94**, 027601 (2005).
- [5] R. P. van Stapele, Ferromagnetic Materials, North Holland Publishing, Amsterdam (1982) p. 606.
- [6] S. J. Kim, S. I. Park, S. B. Kim, B. W. Lee, and C. S. Kim, Materials Science Forum, **373-376**, 569 (2001).
- [7] J. Hemberger, T. Rudolf, H.-A. Krug von Nidda, F. Mayr, A. Pimenov, V. Tsurkan, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett., **97**, 087204 (2006).
- [8] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, and E. Lopatin, Phys. Rev., **151**, 367 (1966).
- [9] M. Ito, H. Yamamoto, S. Nagata, and T. Suzuki, Phys. Rev. B, **74**, 214412 (2006).
- [10] R. C. Romeijn, Phillips Res. Rep., **8**, 321 (1953).
- [11] B. S. Son, S. J. Kim, and C. S. Kim, J. of Magnetism, **14**, 1 (2004).

Studies of Crystallographic and Magnetic Properties in $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Sung Hwan Bae, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*

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

(Received 15 January 2007, in final form 8 February 2007)

The crystallographic and magnetic properties of $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ have been studied by X-ray diffractometer (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM) and Mössbauer spectroscopy measurement. The crystal structure was determined by the normal cubic spinel of space group $Fd\bar{3}m$ and the lattice constant was $a_0 = 9.9967 \text{ \AA}$. The specific phenomenon which looks like cusp pattern at 77 K was observed in magnetization curves (ZFC : Zero Field Cooling) under 100 Oe applied field. Néel temperature (T_N) was determined to be 153 K by VSM and Mössbauer spectra. The asymmetric 8-line profile has been observed at 4.2 K, which was attributed by the colossal electric quadrupole interaction (ΔE_Q), ΔE_Q has 2.22 mm/s at 4.2 K. The ΔE_Q abruptly decreases around 77 K and then it disappears above 77 K with diminishing of 8-line pattern. The isomer shift δ at room temperature is 0.48 mm/s relative to Fe metal, which means that the charge state of Fe ions is ferrous in character.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, magnetic dipole interaction, electric quadrupole interaction, isomer shift, $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$