≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 17, Number 2, April 2007

$FeCr_2Se_4$의 반강자성 스핀-격자 상호작용 연구

강주홍 · 손배순 · 김삼진 · 김철성*
국민대학교 물리학과, 서울시 성북구 정릉 3동 861-1, 136-702

이혜경 · 박민석 · 이성익
포항공과대학 초전도연구단, 경북 포항시 남구 효자동 산 31번지, 790-784

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

고압으로 제조된 $FeCr_2Se_4$의 전기 및 자기적 특성을 연구하기 위해 XRD, SQUID, 중성자회절, 비저항 측정 및 Mössbauer 분광실험을 수행하였다. 비저항 측정결과 온도전반에 걸쳐 반도체적 거동을 보였으며, 온도가 증가함에 따라 저항이 급격하게 감소하는 구간 I($T < 20$ K)와 온도가 증가함에 따라 저항이 천천히 감소하는 구간 II($T > 42$ K)으로 2개의 구간으로 구분하여 각 각 Mott-VRH(variable range hopping)모델, small polaron 모델을 이용하여 갭 에너지를 계산하였다. 중성자회절실험 분석치를 비교한 결과 110 K 이하에서 ferromagnetic 결합이 크게 작용하며, 110 K 이상 Néel 온도 이하에서는 격자상수의 급격한 증가를 관찰할 수 있었다. Mössbauer 분광실험 결과, 자기 이중극자 상호작용에 대한 전기 사중극자 상호작용의 비 R값이 온도 상승과 더불어 증가하다가 55 K 부근에서 최대치를 형성한 후 Néel 온도로 접근함에 따라 급격히 감소한다.

주제어 : 뫼스바우어 분광법, 스핀-격자 결합, Selenide 물질

I. 서 론

최근 연구되고 있는 AB_2X_4(A = transition metal, X = chalcogenide material)의 물질들은 공통적으로 높은 압력 하에서 도체-부도체전이와 반도체적 성질들이 나타나고 극저온에서는 스핀-글라스(spin-glass)현상들이 보고되고 있다[1, 2]. Chalcogenide 물질은 사면체 자리(A)와 팔면체 자리(B)에 치환되는 전이금속에 따라 다양한 결정학적 및 자기적인 성질이 나타나서 많은 연구대상이 되고 있다[3]. 이중에서 팔면체 자리 선호성이 강한 Cr을 기본으로 하는 chalcogenide 유화물은 많은 연구가 되어왔으며 최근 Hemberger *et al.*은 $CdCr_2S_4$의 다강체적 성질을 밝힌 논문을 발표했다[4]. Cr을 기본으로 한 chalcogenide 물질 중 Cd을 사면체 자리에 치환한 $CdCr_2Se_4$는 입방스피넬이며 강자성의 성질을 가지고 있다. 또한 $CdCr_2Se_4$와 $FeCr_2S_4$의 Curie 온도 및 Néel 온도는 각각 129, 172 K로 알려져 있다[5]. 반면 $FeCr_2S_4$에 음이온 S대신에 Se를 치환한 $FeCr_2Se_4$의 경우 자기적 성질이 준강자성에서 반강자성체로 바뀌는 것으로 알려져 있다. 또한 결정구조는 단사구조를 가지고 있으며 자기적으로는 반강자성체인 것으로 보고되었다. 이에 대해 Morris *et al.*은 자기자화율이 260 K 근처에서 최고치를 갖는다고 발표한 반면 Kojima *et al.*은 Néel 온도가 218 K라고 발표했다[6-8]. 따라서 물질에 대한 보다 체계적인 연구가 필요하며, 특히, 본 연구에서는 $FeCr_2Se_4$의 전도 메커니즘을 규명하고 Néel 온도 주변의 스핀-격자 상호작용을 연구하고자 한다.

II. 실험 방법

출발물질로 고순도(99.995 %) 이상의 Fe와 Cr 분말을 정확한 당량비로 마노(agate)에 혼합하여, 분쇄한 후 99.999 % Se 분말을 석영관 바닥에 넣고 그 위에 금속물질을 넣어 10^{-5} torr의 진공에서 봉입하였다. 1차 열처리에서 급속한 온도 상승으로 인한 selenium의 증기압 상승으로 인해 석영관이 폭발하는 것을 막기 위하여 0.4 °C/min의 속도로 온도를 서서히 증가시켰으며 120 °C에서 5시간 동안 두었고, 1000 °C에 진입하기 까지의 350 °C에서 10시간, 480 °C에서 24시간 여러 단계의 온도구간을 설정하였다. 시료의 합성을 위해 1000 °C에서 72시간 유지 한 후, 냉각 시에는 Se의 추출을 막기 위하여 2일에 걸쳐 0.2 °C/min의 속도로 서냉하여 1차 열처리를 하였다. 이와 같이 얻은 시료는 균질성의 제고를 위하여 마노에서 곱게 분쇄한 후 유압기를 써서 pellet으로 만들어 석영관 내에 진공 봉입한 후 2차 열처리를 수행하였다. 위의 열처리 과정에 봉입한 석영관 외벽에 고순도 질소 가스를 흘려 시료내부로 산소가 확산되는 것을 방지하였다. 비저항 측정을 위하여 3 GPa의 압력을 가하여 알약형태의 시료를 제조하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuKα선을 사용하는 Philips사 x-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기로 취하였으며,

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

선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 ^{57}Fe의 밀도가 0.214 mg/cm^{2}이도록 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다[9, 10].

III. 결과 및 논의

X-선 회절 실험 결과, $FeCr_2Se_4$가 단일상으로 제조되었음을 확인하였다. 보다 정밀한 시료의 결정구조, 양이온 분포, 점유도, 및 원자 위치를 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의한 정련을 수행하였다. 분석 시 Fullprof 프로그램을 이용하였으며, 최종적으로 결정된 격자상수 및 원자의 위치를 Table I에 제시하였다.

$FeCr_2Se_4$의 분석결과 본 연구에서 얻어진 x-선 회절선은 단사 구조 이외의 어떠한 회절선도 보이지 않으며 실험치와 이론치가 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 1는 온도에 따른 비저항 측정결과를 보여준다. 온도전반에 걸쳐 반도체적 거동을 보이고 있으며 온도가 증가함에 따라 저항이 급격하게 감소하는 구간 I(T < 20 K)와 온도가 증가함에 따라 저항이 천천히 감소하는 구간 II(T > 42 K)으로 2개의 구간으로 구분하였고 다음의 전도 모델을 이용하여 갭 에너지를 계산하였다.

i) Mott-VRH (variable range hopping)모델

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \tag{1}$$

ii) ES-VRH (Efros-Shklovski)모델

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/2} \tag{2}$$

iii) Small polaron 모델

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \tag{3}$$

iv) Arrhenius 모델

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_P}{k_B T}\right) \tag{4}$$

각각의 구간에 대하여 4개의 모델을 적용하여 실험치를 fitting한 결과, 구간 I(T < 20 K)에서는 Mott-VRH 모델이 구간 II(T > 42 K)에서는 small polaron 모델이 가장 잘 일치하였으며, 갭 에너지는 각각 19.7 eV, 0.26 meV로 계산되었다. 이는 고온부근에서는 갭 에너지가 작아 쉽게 여기되지만 저온영역의 경우 갭 에너지가 전형적인 반도체 물질의 수 eV보다 훨씬 큰 절연체적인 성질을 나타내기 때문인 것으로 해석

Table I. Results of refinement parameters of x-ray diffraction on $FeCr_2Se_4$ [*I2/m*: Fe, (2a); Cr (4i); Se (4i (u, 0, w))].

Lattice constants			
a_0 (Å)		6.259	
b_0 (Å)		3.612	
c_0 (Å)		11.781	
Atom	Position	u	w
Fe^{2+}	(0, 0, 0)		
Cr^{3+}	$\pm(u, 0, w)$	0.023	0.256
Se1	$\pm(u, 0, w)$	0.340	0.864
Se2	$\pm(u, 0, w)$	0.329	0.376

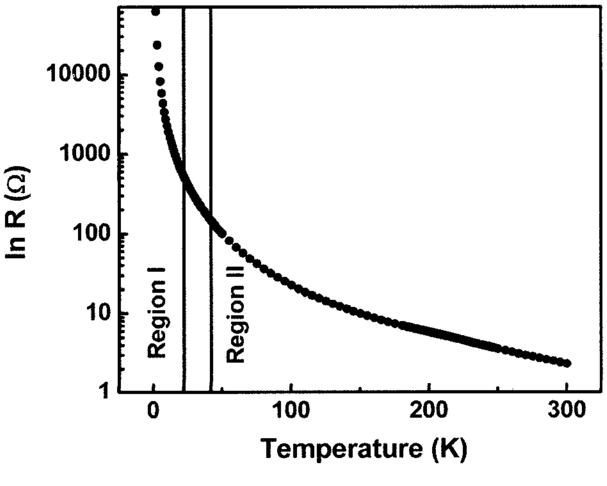

Fig. 1. Temperature dependence of resistance for $FeCr_2Se_4$.

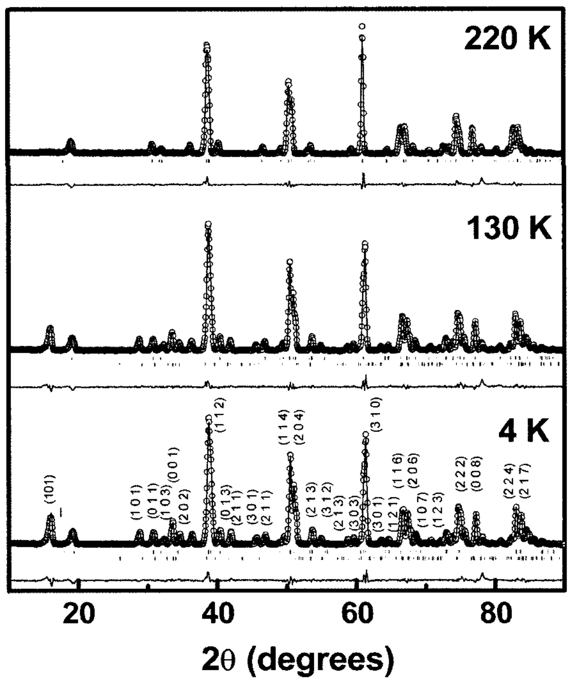

Fig. 2. Neutron diffraction patterns at various temperatures.

된다. 이는 저온으로 낮아짐에 따라 전하의 전도를 일으키는 데 필요한 hopping 거리가 커지게 되어 결국 hopping에 필요한 큰 에너지를 필요로 하기 때문에 커다란 갭 에너지를 갖는 것으로 해석된다[11].

제조된 물질의 온도에 따른 결정구조 및 자기구조를 알아보기 위하여 중성자 회절 실험을 수행하였다. Fig. 2는 4 K 부터 220 K 간의 여러 온도에서의 중성자 회절도를 나타낸다. Fig. 2에서 보듯이 4 K에서는 결정학적 기여분과 스핀 기여분(magnetic peak) 이 모두 자라고 있으며, 이는 온도를 증가함에 따라 열진동에 의한 효과로 자기적 질서가 무너지고 Néel 온도(T_N= 220 K)에서는 자기 기여분이 완전히 사라짐을 알 수 있다. 또한 Néel 온도 이하에서는 결정 회절선 외에 다른 면에서 자기 기여분 회절선이 존재함을 알 수 있다. 즉 동일한 종류의 이온의 스핀이 반대로 정렬됨으로서 나타나는 초격자구조의 회절선이 나타나고 있다.

이러한 사실로부터 각각의 동일한 자성 이온 자리 내에는 자성 이온의 상호작용이 반강자성 상호작용임을 알 수 있다.

Fig. 3는 각 온도에 따른 격자 상수의 변화를 나타내었다. Rietveld 방법으로 분석한 결과 스핀이 반대방향으로 정렬되어 있는 a축과 c축의 격자상수가 온도의 증가에 따라 증가하고 있음을 알 수 있다. 선행 연구로 발표되었던 SQUID 자화율측정 결과[12]와 비교하여 볼 때 첫째, 10~110 K 구간에서 온도 증가에 따라 자기모멘트가 감소하는 모습을 보이며, 이는 강자성 결합과 반강자성 결합이 동시에 일어나면서 결과적으로 준강자성 결합과 같은 상호작용이 일어나고 있다고 할 수 있다. 둘째, 110 K 이상의 온도에서는 반강자성 스핀-격자 결합이 점점 약해지면서 Néel 온도 부근에서 자기 모멘트의 증가 및 격자상수의 급격한 증가를 야기하는 것으로 이해 될 수 있다.

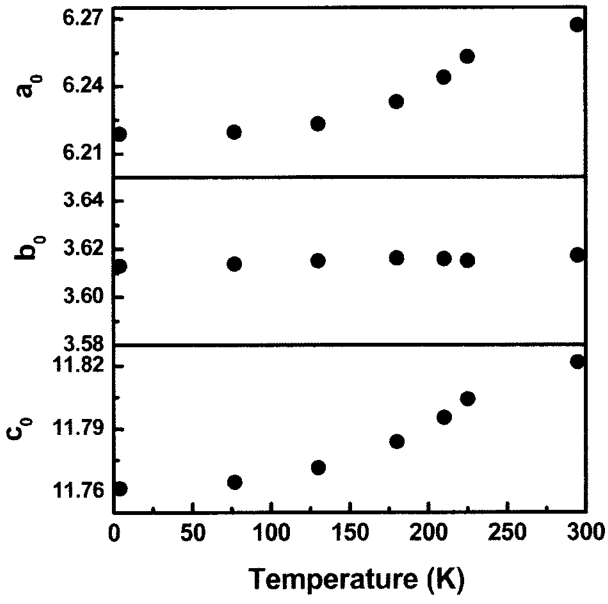

Fig. 3. Results of refined lattice constants at various temperatures.

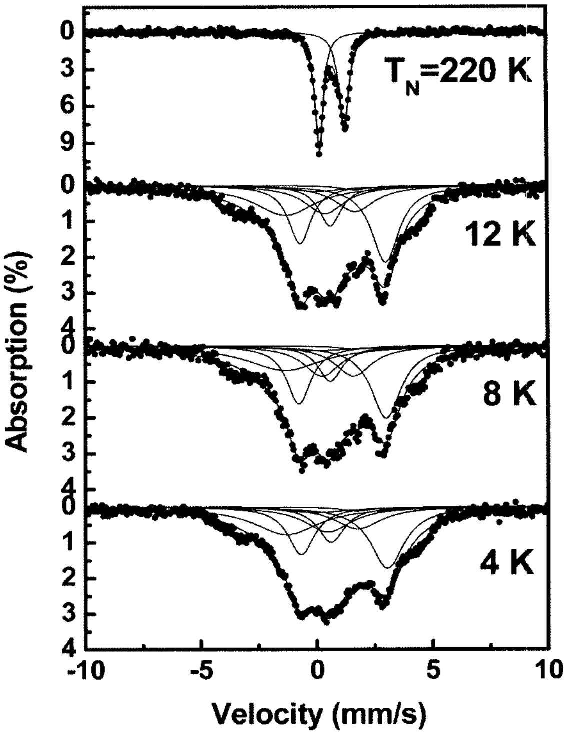

Fig. 4. Mössbauer spectra of $FeCr_2Se_4$ at various temperatures.

4 K부터 300 K까지의 Mössbauer 분광실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Néel 온도 이상에서의 뫼스바우어 스펙트럼은 이중선으로 구성되어 있으며, 상온에서도 매우 큰 전기 사중극자 분열치를 가지는 것으로 해석되어진다. Néel 온도 이하에서는 전기사중극자 분열로 인하여 8개의 공명선이 모두 중첩되어 있음을 알 수 있다. 이에 대한 분석을 위하여 전기사중극자 상호작용을 섭동항으로 두지 않고 전기사중극자 상호작용과 자기 이중 극자 상호작용의 세기를 동시에 고려한 분석법을 이용하였다[13]. 여기에서 분석 시 고려한 변수는 전기장 기울기 텐서의 주축에 대한 초미세자기장의 방향이 이루는 극좌표각 θ, ϕ와 전기장기울기텐서의 비대칭매개변수 η와 자기이중극자 상호작용에 대한 전기사중극자 상호작용의 비 R에 대하여 Hamiltonian의 고유방정식을 계산하여 분석하였다. 여기서 R은 다음의 식으로 정의된다.

$$\left|\frac{e^2qQ}{2}\right| = Rg_1\mu_nH_{hf} \qquad (5)$$

그 결과, 4 K에서 2.25이던 R값이 온도 상승과 더불어 증가하다가 55 K 부근에서 3.4로 최대치를 형성한 후 Néel 온도로 접근함에 따라 급격히 감소한다. 이에 대한 이유는 다음과 같다. Fe의 전하상태가 +3가이면서 입방정 대칭성을 갖

는 대부분의 물질의 경우 전기 사중극자 기여분이 작게 나타난다. 그러나 본 시료의 경우 대칭성이 입방정구조보다 일그러져있는 단사구조이고 Fe 이온의 전하 상태가 Fe^{2+} 이온임에 주목하고자 한다. Fe^{2+}의 경우 각운동량의 기여분 때문에 커다란 전기 사중극자 분열치를 보이고 이로 인해 비대칭적인 Mössbauer 선형을 나타낸다고 해석된다.

이상으로 본 연구의 연구 결과는 다음과 같다. 고압으로 제조된 $FeCr_2Se_4$의 전기 및 자기적 특성을 연구하기 위해 XRD, SQUID, 중성자회절, 비저항 측정 및 Mössbauer 분광실험을 수행하였다. 전기전도도 측정결과 온도전반에 걸쳐 반도체적 거동을 보였으며, 구간 I($T < 20$ K)에서는 Mott-VRH 모델이 구간 II($T > 42$ K)에서는 small polaron 모델이 가장 잘 일치하였으며, 갭 에너지는 각각 19.7 eV, 0.26 meV로 계산되었다. 중성자회절실험 결과 110 K 이하에서 ferromagnetic 결합이 크게 작용하며, 110 K 이상 Néel 이하에서는 격자상수의 급격한 증가를 관찰할 수 있었다. Mössbauer 분광실험 결과, 자기 이중극자 상호작용에 대한 전기 사중극자 상호작용의 비 R값이 온도 상승과 더불어 증가하다가 55 K 부근에서 최대치를 형성한 후 Néel 온도로 접근함에 따라 급격히 감소한다. Mössbauer 분광 스펙트럼은 Fe^{2+}의 각운동량 기여분 때문에 커다란 전기 사중극자 분열치를 보이고 이로 인해 비대칭적인 선형을 나타낸다고 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단(KRF-2006-312-C00528)의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, and V. Sagredo, J. Magn. Magn. Mater., **226-230**, 1298 (2001).
[2] G. F. Goya and V. Sagredo, Solid State Comm., **125**, 247 (2003).
[3] H. Bakrim, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah, and N. Benzakour, J. Magn. Magn. Mater., **285**, 327 (2005).
[4] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, Nature, **434**, 364 (2005).
[5] S. J. Kim, B. S. Son, B. W. Lee, and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **95**, 6837 (2004).
[6] B. L. Morris, P. Russo, and A. Woid, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 635 (1970).
[7] K. Kojima, M. Matsui, K. Sato, and K. Adachi, J. Phys. Soc. Jpn., **29**, 1643 (1970).
[8] K. Adachi, K. Sato, and K. Kojima, Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ. Jpn., **22**, 253 (1970).
[9] S. W. Lee and C. S. Kim, J. of Magnetics, **10**(1), 5 (2005).
[10] K. J. Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn, and C. S. Kim, J. of Magnetics, **11**(1), 12 (2006).
[11] J. J. Kim and H. J. Lee, Phys. Rev. Lett., **70**, 2798 (1993).
[12] J. H. Kang, S. J. Kim, B. W. Lee, and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **99**, 08F714 (2006)
[13] R. C. Romeijin, Phillips Res. Rep., **8**, 321 (1953).

The Study of Antiferromagnetic Spin-lattice Coupling of $FeCr_2Se_4$

Ju Hong Kang, Bae Soon Son, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*
Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

H.-G. Lee, Min-Seok Park, and Sung-Ik Lee
National Creative Research Initiative Center for Superconductivity and Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

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

$FeCr_2Se_4$ prepared under the high pressure (3 GPa) has been studied with x-ray, neutron diffraction techniques, superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer, resistance, and Mössbauer spectroscopy. The temperature dependence of resistance is explained by Mott-VRH and small polaron model for the regions I ($T < 20$ K) and II ($T > 42$ K), respectively. Neutron diffraction results show an antiferromagnetic spin-lattice coupling near the Néel temperature. So finally the distance of atom is enlarged in region ($110 < T < 220$ K). The ratio of the electric quadrupole interaction to the dipole interaction for $FeCr_2Se_4$ shows convex type of temperature dependence.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, selenide-material, spin-lattice coupling