

Chalcogenide $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn)의 자기저항에 관한 Mössbauer 분광연구

박재윤*

인천대학교 신소재공학과, 인천시 연수구 아카데미로 119, 406-772

이병섭

ECR이온원/소형가속기 연구그룹, 한국기초과학지원연구원 부산센터, 618-230

(2013년 2월 28일 받음, 2013년 3월 13일 최종수정본 받음, 2013년 3월 14일 게재확정)

Chalcogenide $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn)에 대하여 X-선 회절법, 자기저항측정, Mössbauer 분광법을 이용하여 CMR특성과 자기적 성질을 연구하였다. 10 at%의 M 치환에서는 상온에서 입방정으로 정상 spinel 구조를 갖는 것으로 나타났다. 자기저항 실험결과 T_c 부근에서는 도체-반도체 전이의 특성을 보이며 최대자기저항 온도가 나타났다. Mössbauer 분광 실험 결과에서 Fe에 대한 Ni 치환은 초교환 상호작용을 강화시키고 Jahn-Teller 효과에 의한 완화 현상의 심화를 보여준다. CMR 특성은 망간산화물의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이의 이중교환상호작용과 다르게 동적 Jahn-Teller 효과와 관계된 polaron에 기인한 도체-반도체 전이 의한 것으로 해석된다.

주제어 : Mössbauer, CMR, chalcogenide, polaron, Jahn-Teller 효과, spinel 구조

I. 서 론

입방정 spinel 구조를 갖는 chalcogenide에 관한 연구는 지난 수십 년간 다양한 방법으로 연구되어 왔다[1-5]. 근래에 들어서는 일부 재료에서 상자성의 부도체상에서 강자성의 금속전도성으로의 전이와 관계된 거대자기저항(colossal magnetoresistance, 이하 CMR)현상이 알려지고 있는데, perovskite 망간 산화물은 자기장을 가하면서 온도를 낮추면 Curie온도(T_c) 부근에서 상당한 정도로 음의 자기 저항값(Magneto-Resistance: 이하 MR)을 나타내는 CMR 현상이 일어나는 것으로 알려지고 있다[6-10]. 한편 입방정 spinel 구조 유화물에서도 CMR 현상이 관측되어 많은 관심을 모으고 있다[11].

Perovskite 구조 망간 산화물에서는 CMR 현상이 이웃한 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온사이의 이중교환 상호작용에 기인하는 것으로 알려졌으나, spinel 구조 유화물은 Mn^{3+} , Mn^{4+} 와 같은 금속이온들의 heterovalency가 없으며, 유화물로서 산소와 Mn 이온을 가지고 있지 않은 입방정의 결정으로 자기저항현상 연구에 새로운 가능성을 열게 되었다. CMR 현상은 재료 내 이온의 전기적, 자기적 그리고 진동상태들 사이에 강

한 상호작용이 서로 관계된 것으로 해석되어 지고 있다. 특히 Fe 이온이 들어있는 CMR 재료의 경우 Fe의 특성이 CMR 특성에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있는데, Mössbauer 분광계는 이런 특성을 규명할 수 있는 강력한 연구기구로 알려지고 있다[12-17].

FeCr_2S_4 의 경우는 이미 CMR 현상에 관한 연구 발표가 있어왔다[18-20]. 자성 반도체 FeCr_2S_4 는 T_c 근처에서 도체-반도체 전이가 있고, 자기적으로는 준강자성에서 상자성으로 온도증가와 함께 전이한다. 결정구조가 상온에서는 입방정 spinel 구조이나 T_c (= 178 K) 이하에서는 온도 강하와 더불어 결정학적 distortion이 일어나 사중극자 분열값이 증가하는 것으로 알려지고 있다. 더욱이 저온에서는 Jahn-Teller 효과에 의한 전자-phonon간의 상호작용이 MR 특성에 관계되는 것으로 조사되고 있다[7, 18].

따라서 FeCr_2S_4 내의 여러 양이온들 사이의 상호작용 규명은 입방정 spinel 구조 유화물의 CMR 특성 연구에 중요한 부분이다. 본 연구에서는 spinel 구조의 팔면체 자리 B-site의 점유 선포도가[21] 각각 다른 전이금속 이온들 M(M= Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+})을 spinel 구조가 유지되는 10% 정도 범위에서 FeCr_2S_4 의 Fe대신 치환시킬 때 치환된 전이 금속이온들이 CMR 특성과 미시적 자기특성에 미치는 효과를 X-선 회절 실험, 자기저항측정, 그리고 Mössbauer 분광실험으로 조사하였다.

II. 실험방법

시료는 일반적인 고상반응법으로 만들었다. 순도가 99.99% 이상인 Co, Ni, Zn, Fe, Cr 금속 분말을 750 °C의 수소 분위기에서 환원 처리하여 산소와 수분을 제거 하였다. 준비된 금속 분말들은 적정당량비로 혼합하여 마노에서 균질성이 확보 되도록 갈아내었다. 혼합된 금속분말은 순도 99.9999%의 S와 3:4의 당량비로 섞어 진공 봉입하여 소결 처리하였다. 소결은 폭발방지를 위하여 S의 녹는점 부근인 120 °C에서 6시간, 끓는점 부근 500 °C에서 12시간 유지시킨 후 1000 °C에서 3일간 열처리한 후 급속 냉각하였다. 얻어진 시료는 균질성의 제고를 위하여 진공 중에서 3차에 걸친 소결 처리를 하였다.

결정구조는 Rigaku사의 D/MAX 2200H X-선 회절기를 이용하여 실온에서 측정하였다. 자기저항 실험은 2 T의 자기장을 가할 수 있는 전자석을 이용하여 4단자법으로 실시하였다. Mössbauer 분광실험은 전기동 역학적 등가속도형 분광계를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였고, Cryo사의 He closed cycle system을 이용하여 저온 실험을 실시하였다. ^{57}Co 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위원 ^{57}Fe 가 0.2 mg/cm²가 되도록 하여 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 chalcogenide $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn)의

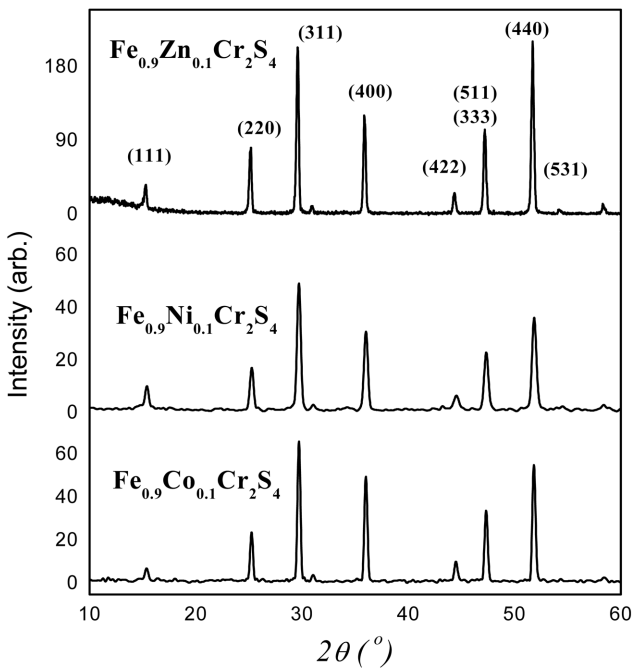


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn).

X-선 회절 결과를 보여준다. 결정구조는 전형적인 spinel 구조를 갖는 것으로 나타났는데, spinel 구조는 입방성 O_h^7 이며 단위세포당 8개의 분자를 포함한다. M과 Fe^{2+} 이온은 S와 사면체 결합을 하고 있는 사면체자리(A-site)에, Cr^{3+} 이온은 6개의 S^{2-} 으로 둘러싸인 팔면체자리(B-site)에 위치하는 것으로 알려졌다. Nelson-Riley 함수식 $a \propto ((\cos^2\Theta/\sin\Theta) + (\cos^2\Theta/\Theta))$ 를 $\Theta = 90^\circ$ 에 외삽시켜서 최소제곱법으로 맞추어 구한 격자 상수 값을 Fig. 2에 표시하였다. 실험결과는 배위수가 4인 A-site 양이온의 크기는 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 에 대하여 각각 0.63 Å, 0.58 Å, 0.55 Å, 0.6 Å이므로 크기가 Fe에 대하여 상대적으로 작은 Co, Ni, Zn 치환이 격자 상수값 감소의 원인으로 해석될 수 있다[22]. 다만 Zn 치환의 경우 더 작은 격자상수값은 Co, Ni 치환에 비교하여 상대적으로 이온간 공유성이 더 강한 결과로 보인다.

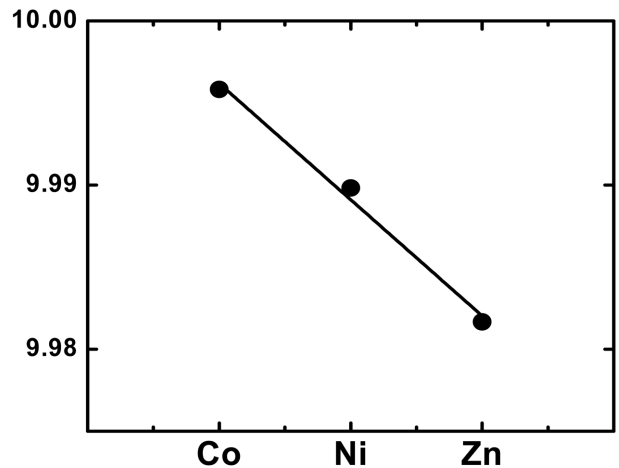


Fig. 2. The lattice constant of $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn).

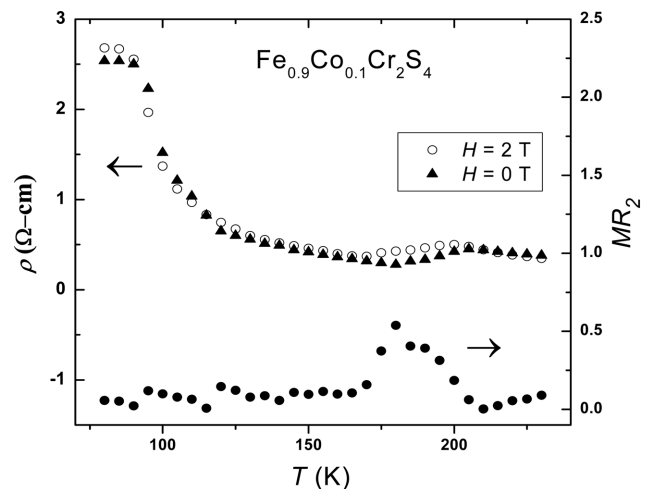


Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H = 0, 2 \text{ T}$ and magnetoresistance for $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

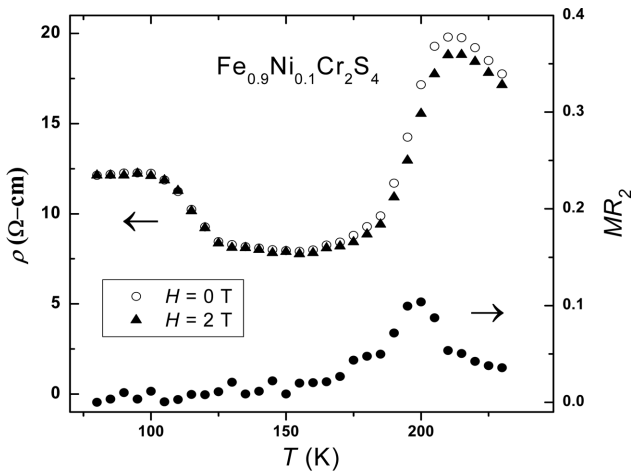


Fig. 4. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H = 0, 2$ T and magnetoresistance for $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

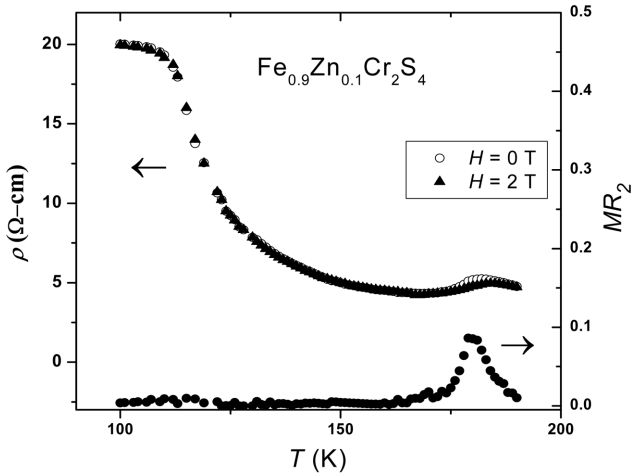


Fig. 5. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H = 0, 2$ T and magnetoresistance for $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Fig. 3에서부터 Fig. 5까지는 $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)의 각각에 대한 저항률(ρ)과 자기 저항비값을 온도변화에 대하여 보여준다. 모두 온도증가에 함께 ρ 값이 감소하는 반도체의 특성을 나타내고, T_c 부근 이전부터 ρ 값이 증가하는 도체의 거동을 보이고 있다가 그 이후에는 다시 감소하는 반도체의 특성을 보인다. 다만 $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 경우에는 T_c 부근에서 다른 Co, Zn 치환 시료에 비교하여 큰 도체-반도체 전이를 보이는 것으로 나타났다. 외부 자기장을 2 T로 가하면서 측정된 자기 저항비값 $MR_2 = [(R_0 - R_H)/R_H]$, $H = 2$ T]을 그림 우측에 표시하였다. 여기에서 R_0 는 외부자기장이 없을 때 저항값이고, R_H 는 외부자기장 H 를 가하면 측정된 저항값을 각각 의미한다. MR_2 값은 T_c 부근에서 최대값을 보이는데, 이 결과는 앞서 보고된 다른 spinel 유화물의 연구결과와 같다[7, 18, 19]. 이와 같이 자기적으로는 준강자성에서 상자성

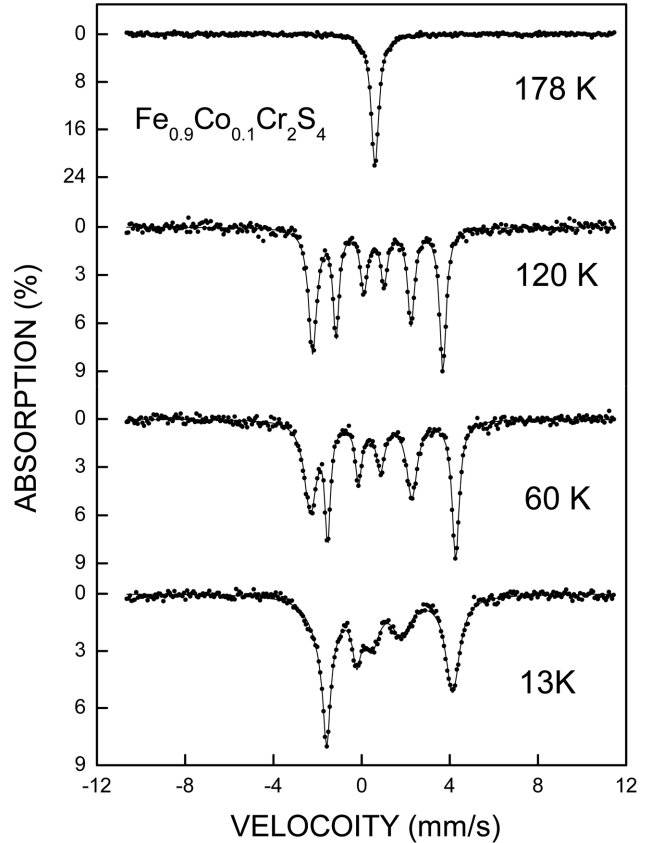


Fig. 6. Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

으로 전이하는 T_c 부근에서, 그리고 전기적으로 도체-반도체 전이가 일어나서 자기 저항비값 MR_2 이 최대가 된다는 것은 전기적 특성과 자기적 특성이 상호 연관되어 있음을 의미한다. 이런 Curie 온도 T_c 부근에서의 도체-반도체 전이는 Jahn-Teller 효과에 의한 작은 polaron이 온도 상승과 함께 전도성이 도체에서 절연성으로 바뀌는 현상에 기인되는 것으로 보인다[18]. 측정된 MR_2 값은 망간산화물의 경우 보다는 비교적 작은 값인 10% 내외의 값을 Ni, Zn 치환 시료에서 보이고, Co 치환 시료에서는 약 54%로 비교적 크게 나타났다.

온도 변화에 따른 $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)의 Mössbauer 분광 스펙트럼 실험결과를 Fig. 6~8에 표시하였다. 저온에서 6개의 공명흡수선은 Curie 온도 T_c 이상에서는 단일선의 결과를 보여준다. 이것은 모든 시료가 입방정의 spinel 결정구조를 갖는 X-선 회절 결과와 일치하는 것이다. T_c 이하의 온도에서 초미세 자기장에 의한 상호작용과 작은 크기의 전기시중극자 상호작용을 고려하여 6개 공명흡수선으로 맞추었고, T_c 이상에서는 단일 흡수선으로 분석하였다. Mössbauer 분광 스펙트럼 분석결과 모든 시료에서 상온의 이성질체 이동값이 0.5 mm/s의 값으로 나타났는데 이것은 Fe 이온이 2+ 전하를 상태임을 말해준다. 한편 $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$

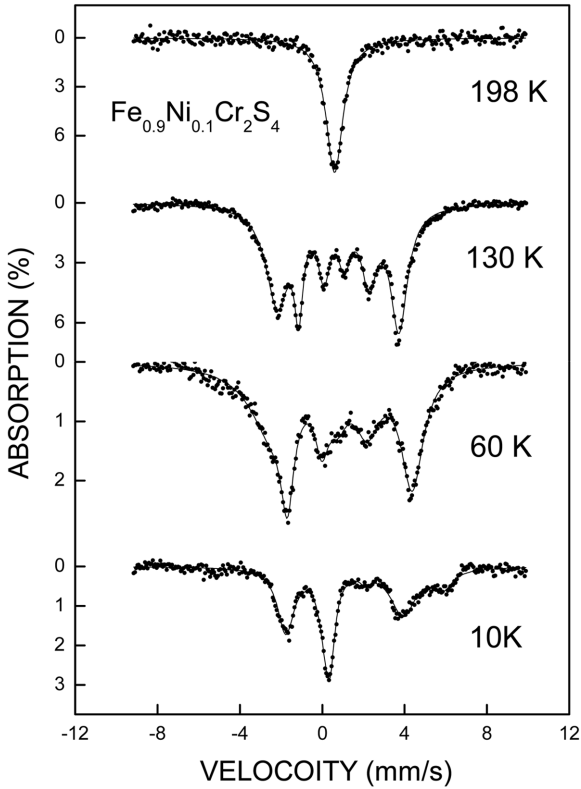


Fig. 7. Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

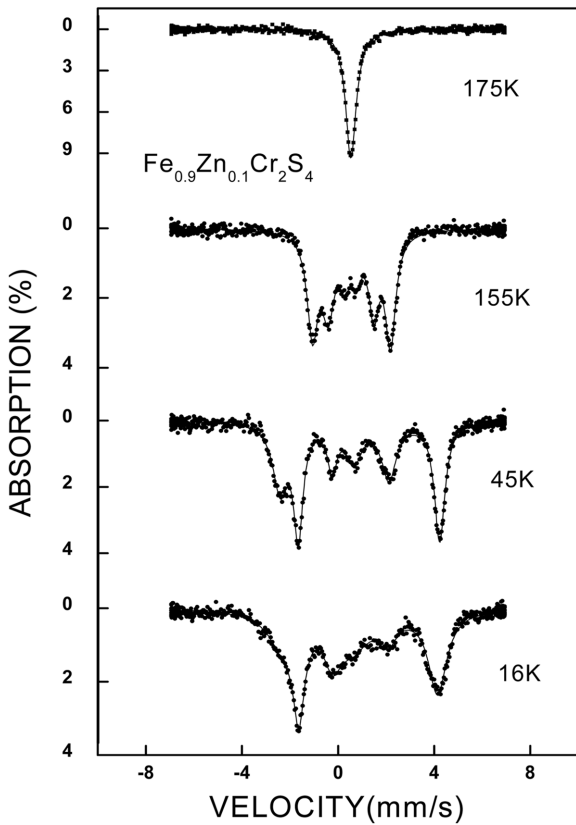


Fig. 8. Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

(M=Co, Ni, Zn)의 Curie 온도 T_C 는 각각 178, 198, 175 K로 얻어졌다. 이것은 Fe^{2+} 에 대한 Co^{2+} 와 Zn^{2+} 치환에 의한 $\text{Fe}^{2+}\text{-S-Cr}^{3+}$ 와 $\text{Co}^{2+}(\text{Zn}^{2+})\text{-S-Cr}^{3+}$ 의 초교환 상호작용들의 세기 차이가 크게 없다는 것으로 뜻한다. 그러나 Ni^{2+} 치환에 의한 $\text{Ni}^{2+}\text{-S-Cr}^{3+}$ 의 초교환 상호작용이 $\text{Fe}^{2+}\text{-S-Cr}^{3+}$ 초교환 상호작용보다 커서 비교적 큰 198 K의 T_C 값을 갖는 것을 볼 수 있다. T_C 이상의 온도에서 단일선의 공명흡수선은 전기사중극자 이동값(ΔE_Q)이 영이라는 것을 의미하며, 그리고 Fe^{2+} 가 국부적 대칭성이 입방성 T_d 인 사면체 자리에 어떤 distortion도 없이 위치한다고 볼 수 있다. 팔면체 자리는 Trigonal D_{3d} 의 대칭성이어서 Fe 이온이 위치하는 경우 전기장기울기가 발생 될 수 있어 ΔE_Q 값이 영이 아니다. 그러나 온도 하강과 함께 자기유도에 의한 distortion과 Jahn-Teller distortion에 의한 완화현상이 복합적으로 발생하여 ΔE_Q 값이 증가하고 6개 공명흡수선의 좌우대칭성은 현저하게 줄어들어 비교적 큰 비대칭적 선폭 증가가 발생된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 온도 변화에 따른 초미세 자기장값 (H_{hf})와 전기사중극자 이동값(ΔE_Q)의 변화를 분석한 결과를 각각 보여준다. H_{hf} 값은 온도 하강과 함께 증가하는 전형적인 모습으로 나타났다. 다만 $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Zn)의 경우는 $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 와 달리 60 K 이하에서 특이하게 감소하는 것으로 나타났다. 원자핵에서 초미세 자기장은 $H_{hf} = H_L + H_D + H_C$ 로 표시 되는데, 여기서 H_L 은 orbital current field, H_D 는 dipole field, H_C 는 Fermi contact field을 각각 뜻한다. 이와 같이 온도 하강에 대한 특이한 H_{hf} 값 감소는 H_C 와 H_L 사이에 서로 온도 변화에 대한 상쇄 효과의 차이에 기인하는 것으로 해석된다. 온도 감소에 따른 Jahn-Teller 효과에 의한 완화현상으로 공명흡수선의 비대칭성은 증가하는데,

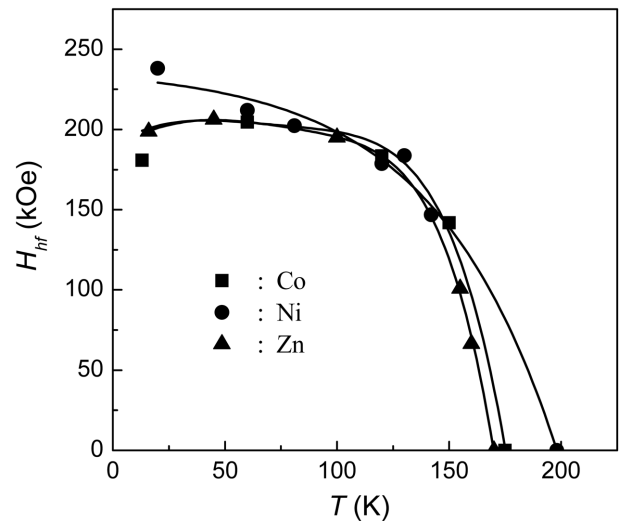


Fig. 9. Temperature dependence of the effective magnetic hyperfine field for $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn).

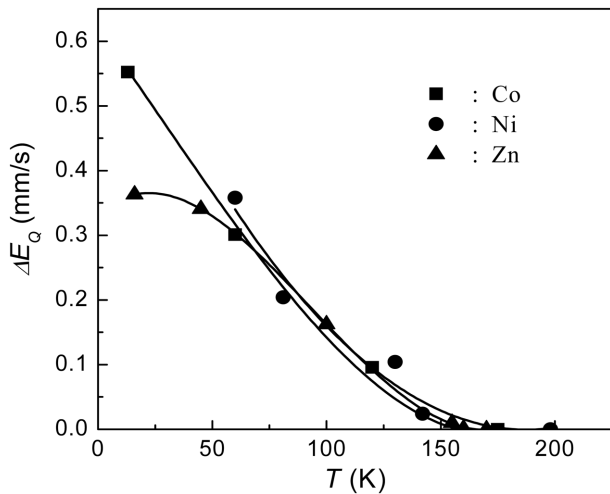


Fig. 10. Temperature dependence of the electric quadrupole shift for $Fe_{0.9}M_{0.1}Cr_2S_4$ ($M=Co, Ni, Zn$).

$Fe_{0.9}M_{0.1}Cr_2S_4$ ($M=Co, Ni, Zn$)의 모든 시료에서 확인 할 수 있었다. 특징적인 것은 $Fe_{0.9}Ni_{0.1}Cr_2S_4$ 의 60 K 스펙트럼이 $Fe_{0.9}M_{0.1}Cr_2S_4$ ($M=Co, Zn$)의 13 K와 16 K 스펙트럼 결과와 유사한 모양으로 나타났다. 이것은 Ni 치환이 다른 Co, Zn 치환에 비교하여 동적인 Jahn-Teller 효과에 더 큰 영향을 주기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이와 같이 Ni 치환은 완화현상 심화시키고 T_c 값 증가시키는 결과를 보이는데, 이것은 spinel 구조에서 전이금속 이온들의 B-site 선호도가 각각 Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 에 대하여 +16.6, -9.9, -10.5, +9.0, -31.6인 결과이기 때문으로 볼 수 있다[21]. 즉 Ni^{2+} 는 상대적으로 B-site 선호가 큰 편으로 A-site의 안정성이 떨어지는 것으로 보여 진다. 한편 T_c 이상에서 없던 전기사중극자 이동값(ΔE_Q)이 온도 하강과 더불어 증가하는데, 이것은 결정 구조적 distortion에 의한 것이거나, 자기적으로 유도된 전기장 구배가 원인이다. 대체적으로 140 K 부근에서 ΔE_Q 는 영에 가까운 값을 갖는데, Yang 그룹의 주장에 의하면 이것은 자기적 polaron이 발생하는 것을 의미한다[2]. 이 결과는 앞의 자기저항 결과에서 언급한 도체-반도체 전이가 Jahn-Teller 효과에 의한 작은 polaron이 관계된 것이라는 해석과 일치하는 결과이다.

결론적으로 chalcogenide $Fe_{0.9}M_{0.1}Cr_2S_4$ ($M=Co, Ni, Zn$)에서 전이금속 Co, Ni, Zn의 Fe에 대한 치환은 Jahn-Teller 효과에 의한 완화 현상을 증가시키며, 전기 사중극자 이동값을 증가시키는 결과를 가져온다. 그리고 Ni 치환의 경우 Jahn-Teller 완화 현상과 Curie 온도 T_c 값에 크게 영향을 주는 것으로 나타났다. T_c 부근에서 일어나는 CMR 특성은 perovskite 망간산화물의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이의 이중교환상호

작용과 다르게 동적 Jahn-Teller 효과와 관계된 polaron에 기인한 도체-반도체 전이 의한 것으로 보여진다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2008년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] H. Kondo, J. Phys. Soc. Japan **41**, 1247 (1976).
- [2] F. K. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids **29**, 2193 (1968).
- [3] B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, Acta Crystallogr., Sect. **B25**, 2326 (1969).
- [4] M. Mejai and M. Nogues, J. Magn. Magn. Mater. **15**, 487 (1980).
- [5] Z. Yang, S. Tan, Z. Chen, and Y. Zang, Phys. Rev. B **62** 13872 (2000).
- [6] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormick, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [7] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, Chem. Mater. **10**, 2641 (1998).
- [8] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica **16**, 337 (1950).
- [9] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [10] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. L. McGreevy, and W. Hayes, Physica B **155**, 362 (1989).
- [11] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, Nature **386**, 156 (1997).
- [12] L. Brossard, J. L. Dormann, L. Goldstein, P. Gibart, and P. Renaudin, Phys. Rev. B **20**, 2933 (1979).
- [13] M. Eibschutz, S. Shtrikman, and Y. Tenenbaum, Phys. Lett. **24A**, 563 (1967).
- [14] G. R. Hoy and K.P. Singh, Phys. Rev. **172**, 514 (1968).
- [15] C. S. Kim, D. Y. Kim, H. M. Ko, J. K. Kim, and J. Y. Park, J. Appl. Phys. **73**, 6986 (1993).
- [16] G. Haacke and A. J. Nozik, Solid State Commun. **6**, 363 (1968).
- [17] C. M. Yagnik and H. B. Mathur, Solid State Commun. **5**, 841 (1967).
- [18] 박민식, 윤석주, 민병일, 한국자기학회지 **8**, 111 (1998).
- [19] 김삼진, 박승일, 김철성, 새물리 **41**, 385 (2000).
- [20] Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, and G. Kallias, J. Phys. Chem. Solids **64**, 325 (2003).
- [21] O. Müller and R. Hoy, The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York (1974).
- [22] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. **A32**, 751 (1976).

Mössbauer Studies on Magnetoresistance in Chalcogenide $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn)

Jae Yun Park*

Dept. of Materials Science and Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

Byoung-Seob Lee

ECR Ion Source/Compact Linear Accelerator Group, Korea Basic Science Institute Busan Center, Busan 618-230, Korea

(Received 28 February 2013, Received in final form 13 March 2013, Accepted 14 March 2013)

The Jahn-Teller distortion of chalcogenide $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn) have been investigated by Mössbauer spectroscopy. The crystal structures of $\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (M=Co, Ni, Zn) are cubic spinel at room temperature. Magnetoresistance measurements indicate these system is conducting-semiconducting transition around T_C . Below T_C , the asymmetric line broadening is observed and considered to be dynamic Jahn-Teller distortion. Isomer shift value of the samples at room temperature was about 0.5 mm/s, which means that charge state of Fe ions is ferrous in character. The Ni substitutions for Fe occur to increase the Jahn-Teller relaxation. CMR properties could be explained with magnetic polaron due to Jahn-Teller effect, which is different from both the double exchange interactions of manganite system and the triple exchange interactions of chalcogenide $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Keywords : Mössbauer, CMR, chalcogenide, polaron, Jahn-Teller, spinel