

자성반도체 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 의 Mössbauer 분광학적 및 전기적 특성 연구

송성민, 박재운

인천대학교 신소재공학과

Mössbauer and Electrical Studies of Magnetic Semiconductors $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$

I. 서 론

근래에 망간산화물이 아닌 spinel구조 유화물 $FeCr_2S_4$ 와 $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$ 에서도 CMR현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다[1]-[4]. Ramirez의 보고에 따르면 CMR현상이 이웃한 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온사이의 이중교환 상호작용에 기인하는 perovskite구조 망간 산화물과 다르게 spinel구조 유화물은 Mn^{3+} , Mn^{4+} 와 같은 금속이온들의 heterovalency가 없으며, 유화물로서 산소와 Mn이온을 가지고 있지 않고, 결정구조도 spinel 입방정이다. CMR효과의 MR값은 망간산화물 보다 유화물의 경우는 상대적으로 작은 값을 나타내나, 온도변화에 따른 다양한 전기 및 자기적 특성을 보여 주고 있으며 이제까지 자기저항분야로서는 연구가 활발하게 이루어지지 않아, CMR과 연관된 기본적 물성의 이해가 요청되고 있다. 많은 연구가 진행되고 있는 $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 경우는 Cu는 +1가 이고 Fe는 +3가의 전하값을 갖게 되는 것으로 알려지고 있는 반면에 본 연구에서는 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ ($X=0-0.2$)을 제조하여 전하 변동없이 Zn^{2+} 으로 Fe^{2+} 을 치환시킬 때 Zn이온이 미치는 전기적 및 자기적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

시료는 고상반응법으로 만들었다. 순도가 99.99 %이상인 Fe, Cr 금속 분말과 S를 적정 당량비로 혼합하여 2차에 걸친 소결 처리로 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 을 제조하였다. 결정구조는 Rigaku사의 D/MAX 2200H X-선 회절기를 이용하여 실온과 저온에서 측정하였다. 자기저항 실험은 0-2T의 자기장을 가할 수 있는 전자석을 이용하여 사단자법으로 실시하였다. Mössbauer분광실험은 Z80이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다. ^{57}Co 의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위원 ^{57}Fe 가 0.2 mg/cm²가 되도록 전체시료의 무게를 달아 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

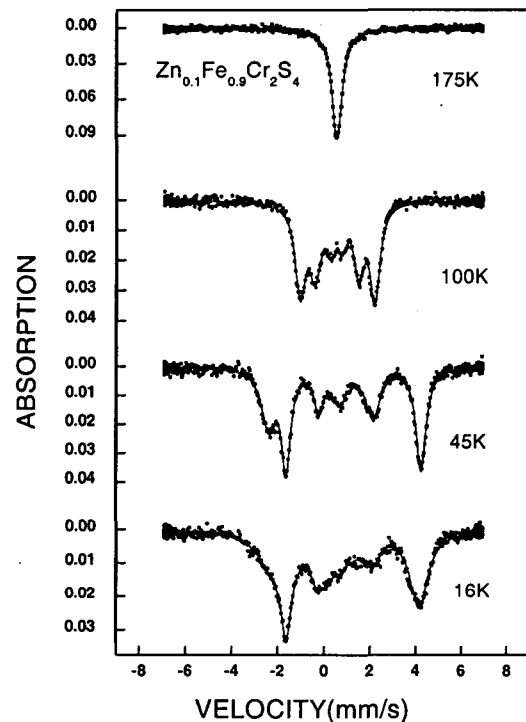
$Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 의 결정구조는 X의 모든 영역에 걸쳐서 전형적인 spinel구조를 갖는 것으로 나타났다. 입방정의 면간 거리식을 이용하여 Miller지수 붙였고 격자상수값은 Nelson-Riley함수 써서 결정하였다. 상온에서 얻어진 격자상수값 a_0 는 Ni조성값의 증가에 대한 a_0 값의 감소하였는데 이것은 Zn^{2+} 의 크기가 0.74 Å으로 Fe^{2+} 의 크기 0.77 Å보다 작기 때문이며, 치환에 의해 양이온 크기가 감소하는 것에 기인된다. 저항률(ρ)과 자기 저항값의 온도변화에 대한 결과는 온도증가에 함께 ρ 값은 감소하여 160K 부근까지 반도체의 특성을 나타내고, 160K에서 T_c (Curie 온도, 183K)사이에서는 도체의 거동을 보이고 있다가 그 이후에는 반도체의 특성을 보이는 것으로 나타났다. 외부 자기장을 2T로 가하면서 실시한 자기 저항값 측정에서 MR_2 값은 보고된 $M_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ ($M=Cu, Fe$)의 연구결과[1-3]와 같이 T_c 부근에서 최대값을 갖는 것으로 나타났다. 이와 같은 온도 T_c 전후로의 도체-반도체 전이는 Jahn-Teller효과에 의하여 전도성이 도체에서 절연성으로 바뀌는 현상에 기인되는 것으로 볼 수 있다[1]. MR값은 100 % 정도의 값을 보이는 일부 망간산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ 보다는 비교적 적은 값으로 얻어졌지만 자기전이온도 부근에서 일어나는 CMR특성은 일치한다.

$Zn_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$ 의 Mössbauer스펙트럼을 Fig 1.에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 초미세 자기장은 온도가 상승함에 따라서 크기가 줄어들어 T_c 에서 0이 된다. 한편 전기 사중극자 이동값은 16K에서 0.36 mm/sec의 비교적 큰 값을 가지며, 초미세 자기장과 같이 온도상승과 더불어 값이 감소하여 T_c 이상에서는 소멸된다. 이것은 T_c 이상에서 Fe 이온이 결정구조의 변형이 없는 사면체 자리를 차지하고 있음을 의미하며, 결정 구조적 변형이나 자기적으로 유도된 전기장 기울기가 존재하기 때문이다. 그림에서와 같이 온도 강하와 더불어 동적 Jahn-Teller distortion에 의한 사중극자값의 증가뿐만 아니라 Mössbauer 스펙트럼에서는 relaxation 효과도 나타났다. 이성질체 이동값의 분석결과는 금속철에 대하여 약 0.58 mm/sec의 값을 갖고 있는 것으로 나타났다. 이는 철이 Fe^{3+} 의 high-spin인 경우나 강한 공유결합 상태의 Fe^{2+} 에 해당하는 범위이다. 그러나 앞에서의 초미세 자기장값으로 미루어 보아 Fe^{2+} 의 high-spin 상태임이 분명하다

IV. 결론

결론적으로 sulphospinel $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 에서는 Zn이온의 치환은 Jahn-Teller distortion을 심화시키고, 또한 T_c 값에 증가를 초래하여 CMR현상에 영향을 미친다. T_c 부근에서 일어나는 CMR현상은 망간산화물에서의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이의 이중교환상호작용과 다르게 동적 Jahn-Teller효과에 기인한 것으로 볼 수 있다.

본 연구는 2003년도 인천대학교 학술연구조성비에 의하여 수행되었기에 감사 드린다.



V. 참고문헌

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Caba, and J. Krajewski, Nature. **386**, 156 (1997).
- [2] 박민식, 윤석주, 민병일, J. Kor. Mag. Soc, **8**, 111 (1998).
- [3] 김삼진, 박승일, 김철성, 새물리 **41**, 385 (2000).
- [4] V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, M. Neumann, Solid State Comm. **114**, 149 (2000).