

Fe가 치환된 Ni-cromate의 뫼스바우어 연구

박승일*, 명보라, 강지훈, 고태준, 심인보, 김삼진, 김철성
 국민대학교, 나노전자물리학과, 서울 136-702

1. 서론

최근 Co-cromate 에서 Cr 이온에 스핀 방향과 온도에 따른 정렬에 의해 강전기성을 뜨는 것이 보고 [1]된 이후, 스피넬 구조의 cromate 물질에 대한 연구가 활발하다. Ni-cromate(NiCr_2O_4)의 경우, Fe 이온의 치환량에 따라 다양한 결정학적 및 자기적 특성을 나타내고 있다.[2] 본 연구에서는 NiCr_2O_4 에 Fe를 치환한 $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 시료를 제조하여, 시료 진동형 자화측정기(VSM)과 뫼스바우어 분광 분석기를 이용하여 물질의 자기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

단일상의 $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 시료를 제조하기 위하여 고순도의 Ni-natride, Cr-natride, ^{57}Fe 동위원소를 이용하여 질산과 아세트산 및 에탄올을 이용하여 물질을 용해 혼합하여 건조한 후, 최종적으로 1000 °C에서 12시간 열처리하였다. 단일상의 확인을 위하여 상온에서 x-선 회절도를 취하였으며, 자기적 특성 분석을 위하여 VSM 및 뫼스바우어 분광 측정을 하였다. $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 의 뫼스바우어 분광 스펙트럼은 4.2 K에서 상온에 구간 중에서 다양한 온도영역에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

단일상의 $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 시료는 줄겔법에 의해 합성하였다. NiCr_2O_4 의 경우, 상온에서의 결정구조는 정방정의 구조이지만 302 K 이상에서는 입방정의 정스피넬 구조이다. Fe 이온의 치환에 의해 결정학적 상변이 온도가 상온 아래로 내려가게 된다. Fig. 1은 $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 시료의 상온에서의 x-선 회절도이다. x-선 회절도 분석 결과, 결정구조는 입방정의 정스피넬 구조를 갖음을 알 수 있었으며, Rietveld 분석에 의해 격자상수 $a_0 = 8.319 \text{ \AA}$ 로 결정하였고, 이 때 Bragg 인자 R 과 R_f 는 2.56 % 와 2.36 %이었다.

외부 자기장을 가하기 않고 온도를 하강하여 100 Oe 낮은 외부자기장을 가한 상태에서 온도를 올리면서(ZFC) 그리고 100 Oe 의 외부자기장을 가하면서 온도를 내리면서(FC) 자화곡선을 측정하였다. 이로부터 자기적 특성 전이 온도인 Néel 온도는 135 K 로 결정하였다. 이는 뫼스바우어 분광 분석에 의해 결정한 Néel 온도와 일치한다.

Fig. 2 는 $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 의 4.2 K에서 Néel 온도인 135 K 사이에 다양한 온도영역에서 취한 뫼스바우어 분광 스펙트럼을 나타내었다. 뫼스바우어 분광 분석은 Cr 이온이 스핀 방향에 따라 2 개의 자기적 구조를 갖는 것을 고려하였으며, 치환된 Fe 이온이 Cr 이온자리에 균일하게 치환되었다고 가정하여, 면적비를 50 : 50 으로 맞추어 분석하였다. 4.2 K 의 경우, 초미세 자기장(H_{hf})의 값은 각각 488 kOe와 472 kOe 이었으며, 이성질체 이동값(δ)은 0.29 mm/s 와 0.28 mm/s 로 Fe 이온의 상태가 +3가의 상태에 있음을 알 수 있었다. 전기사중극자 상호작용(ΔE_{QS})에 경우, Néel 온도 이하 이하에서는 각각 거의 0 mm/s의 값을 갖지만, Néel 온도 이상에서는 큰 값을 갖게 되어 Néel 온도인 135 K에서의 뫼스바우어 스펙트럼은 Fig. 2에서와 같이 이중선의 분광스펙트럼 형태를 보여주고 있다. 또한 모든 온도 영역에서 이성질체 이동값은 Fe 이온이 +3 가임을 나타내고 있다. 온도에 따른 뫼스바우어 분석 결과 공명 흡수 스펙트럼의 선폭이 온도가 올라가면서 증가함을 알 수 있는데, 이는 결정학적

안-테이러 일그러짐에 의한 완화 현상에 의한 영향으로 여겨지며, 이로 인해 Néel 온도 이하에서 자기적 이방성이 크게 나타남을 알 수 있다.

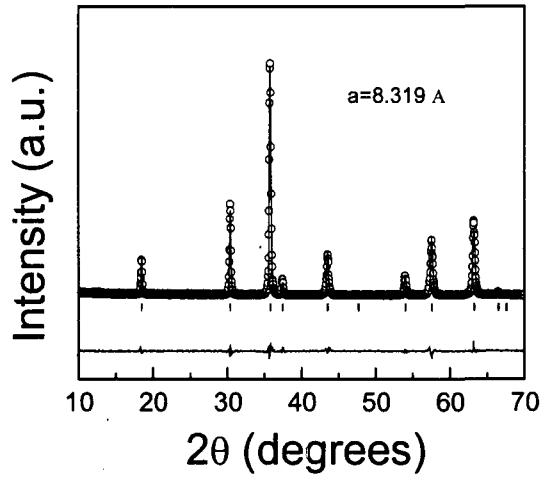


Fig. 1. The x-ray diffraction patterns of $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ at room temperature.

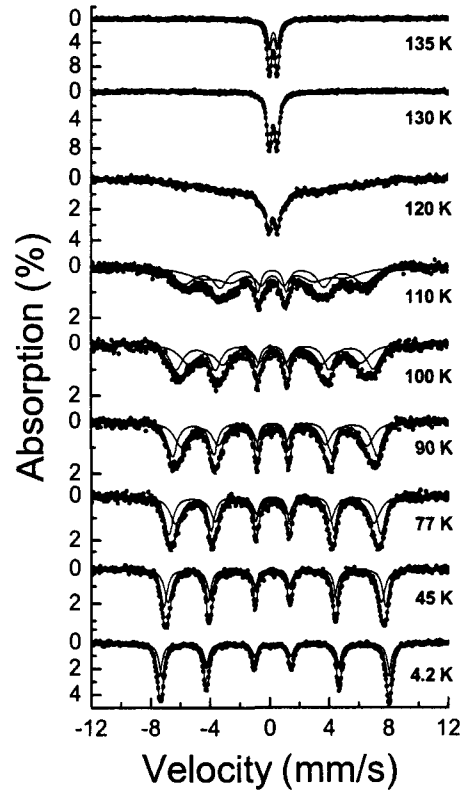


Fig. 2. The Mössbauer spectra for the $\text{NiCr}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ at various temperatures.

4. 참고문헌

- [1] K. Tomiyasu etc. al., Phys. Rev. B **70**, 214434 (2004)
- [2] R. J. Arnott etc. al., J. Phys. Chem. Solids **25**, 161(1964)