

Ni_{0.7}Fe_{0.3}Ga₂S₄의 뫼스바우어 분광학 연구

명보라*, 김삼진, 김철성
국민대학교 물리학과

1. 서론

Chalcogenide 물질들은 초거대자기저항(colossal magnetoresistance: CMR) 효과, 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)와 구조 전이(structural phase transition) 등의 현상, 그리고 반도체적인 특성으로 다양한 연구가 수행되어 지고 있다. 더욱이 이 물질들 중 일부는 극저온에서 전형적인 스핀-응고(spin-freezing)현상이 아닌, 기하학적으로 스핀-찢찢땀(spin-frustration) 현상이 나타나 세계적으로 주목을 받고 있다.[1,2] 최근 2005년 Science에 스핀-찢찢땀(spin-frustration) 현상을 가진 NiGa₂S₄ 물질이 논문에 게재되었는데, 이 물질은 삼각형으로 배치된 결정구조가 자기스핀의 정렬을 방해하고, 이 때 스핀은 요동(fluctuation)과 찢찢땀(frustration) 현상이 나타나며 이 현상을 스핀-액체(Spin Liquid)라고 명명하고 있다.[3] 또한 극저온에서 전기사중극자모멘트의 값이 매우 커 구조적인 뒤틀림 현상을 나타내고 있다.[4] NiGa₂S₄ 물질에 비자성이온인 Zn를 치환하여 미시적인 자기적 성질이 연구되었으며, Zn를 치환함에 따라 Néel 온도는 감소하였고, 전통적인 자기 스핀 정렬이 무너지는 즉, 스핀-네마틱(spin-nematic) 상태가 됨을 알 수 있었다.[5,6] 본 연구에서는 Ni 자리에 자성 이온 Fe를 치환한 Ni_{0.7}Fe_{0.3}Ga₂S₄을 합성하여, 결정학적 특성과 자기적 성질변화를 연구하여 스핀-상관관계(spin-corelation)를 이해하고자 한다.

2. 실험방법

Ni_{0.7}Fe_{0.3}Ga₂S₄는 99.995% 이상의 고순도 Ni, Fe, Ga, S 분말을 정확한 당량비로 계산하여 고진공에서 봉입하여 직접합성법으로 합성하였다. 1차 열처리에서 급속한 온도 상승은 황의 증기압 상승시켜 석영관 폭발의 원인이 되므로, 이를 방지하기 위하여 0.4 °C/min의 속도로 온도를 서서히 증가시키며 1차열처리를 수행하였다. 냉각시에는 S 분말의 추출을 막기 위해 2일에 걸쳐 0.2 °C/min의 속도로 서냉하였다. 이후 시료의 균질성을 고려하여 마노에 곱게 분쇄한 후 유압기를 사용하여 pellet으로 만들고 석영관 내에 진공을 봉입한 후 2차 열처리를 수행하였다. 위의 열처리 과정에서 봉입한 석영관 외벽에 고순도 질소 가스를 흘려 시료 내부로 산소가 확산되는 것을 방지하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuK α 선을사용하는 Philips사 X-선 회절기를 이용하였으며, 뫼스바우어 스펙트럼은 ⁵⁷Co 단일선을 사용하는 전기동역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 4.2 K부터 상온까지 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig.1은 상온에서의 Ni_{0.7}Fe_{0.3}Ga₂S₄의 X-선 회절도를 나타내고 있으며, 분석 결과 단일상의 시료가 만들어 졌음을 확인할 수 있었다. X-선 회절선 회절강도의 분석을 위하여 Rietveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석프로그램을 이용하였다. 분석 결과 결정구조는 공간그룹이 P-3m1인 trigonal으로 확인할 수 있었다. 격자상수는 $a_0 = 3.640 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.020 \text{ \AA}$ 이고, 양이온, 음이온 위치 파라미터는 각각 Ni(0,0,1/2), Fe(0,0,1/2), Ga(1/3,2/3,0.208), S₁(1/3,2/3,0.868), S₂(1/3,2/3,0.400)로 결정되었다. 반면 Ni_{1-x}Fe_xGa₂S₄(x=0, 1)의 격자상수는 각각 $a_0 = 3.625 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.996 \text{ \AA}$, $a_0 = 3.654 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.056 \text{ \AA}$ 인데, Fe²⁺의 이온반경이 Ni²⁺보다 크기 때문에 Fe²⁺가 치환됨에 따라 격자상수가 증가됨을 알 수 있

었다. Fig.2 는 극저온 4.2K와 상온에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 각각 나타내고 있으며, 여러 온도에 걸쳐 분석하여 초미세자기장 H_{hf} , 전기사중극자분열치 ΔE_Q , 이성질체 이동값 δ 를 결정할 수 있었다. 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼 분석 결과 이성질체 이동치는 0.516 mm/s로 분석되었고 이는 철의 이온상태가 +2가임을 나타내고 있다.

극저온 4.2 K에서는 초미세 자기장과 전기사중극자 상호작용의 행렬에 의하여 8개의 Lorentzans으로 분석하였으며, $H_{hf} = 120.7 \text{ KOe}$, $\Delta E_Q = 1/2e^2qQ(1+1/3n^2)^{1/2} = 1.96 \text{ mm/s}$, $\delta = 0.655 \text{ mm/s}$ 로 결정되었다. 4.2 K의 뫼스바우어 흡수선은 매우 비대칭적이고 선포이 넓은 것으로 Jahn-Teller 효과에 기인한 것으로 해석되어진다.[7] 또한 $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x=0.01, 1$)의 초미세 자기장의 값은 각각 $H_{hf} = 112.7 \text{ KOe}$, $H_{hf} = 128.2493 \text{ KOe}$ 이므로, Fe^{2+} 의 치환값이 증가함에 따라 초미세자기장 값도 증가함을 알 수 있다.

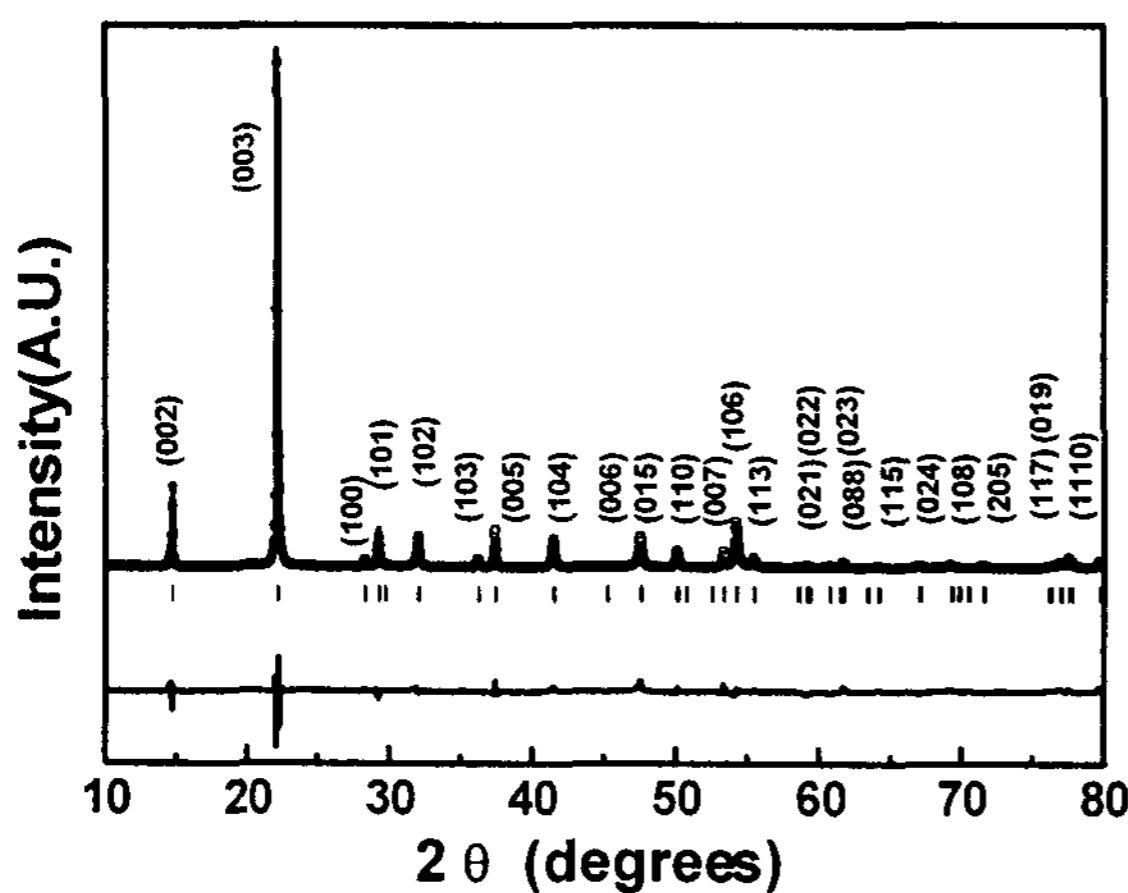


Fig. 1 . X-ray diffraction of $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ temperature.

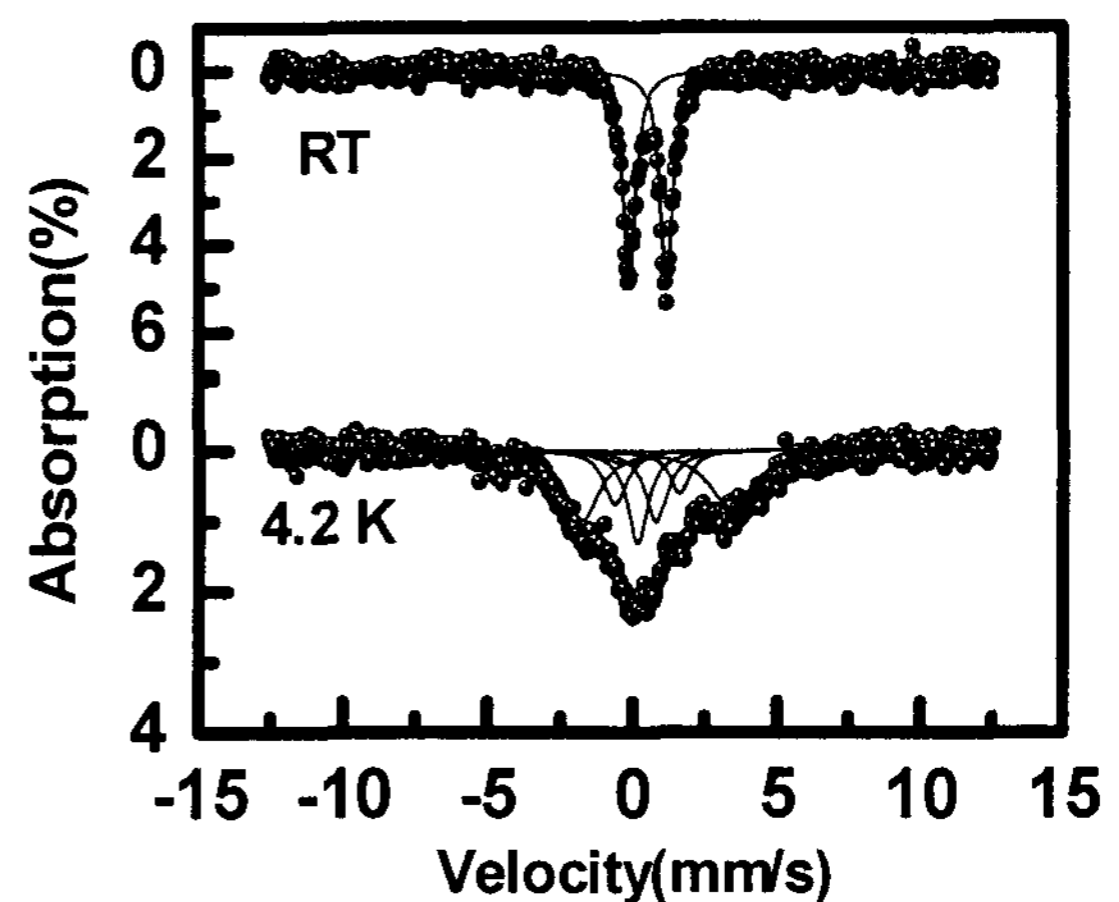


Fig. 2. The Mössbauer spectra for at room $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Ga}_2\text{S}_4$ at various temperatures.

4. 참고문헌

- [1] 손배순, 김삼진, 김철성, 한국자기학회지 17, 1(2007).
- [2] R. Fichtl, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. Hamberger, V.Fritsch, H.-A. Krug von Nidda, E.-W. Scheidt, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 94, 027601 (2005).
- [3] M. Mertinat, V. Tsurkan, D. Samusi, R. Tidecks, and F. Haider, Phys. Rev. B 71, 100408(R) (2005).
- [4] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu and Y. Maeno, Science 309, 1697(2005).
- [5] Y. Nambua, S. Nakatsujia and Y. Maenoa, J. Magn. Mater. 310, 1316(2007).
- [6] S. Bhattacharjee, Vijay B. Shenoy T. Senthil, Phys.Rev. B 74, 092406(2006).
- [7] 손배순, 김삼진, 김철성, 한국자기학회지 16, 1(2006).