

핵자기공명 실험을 이용한 스피넬 산화물 CuCr_2O_4 의 자기적 특징 및 궤도정렬에 관한 연구

조은아*, 이순철

물리학과, 한국과학기술원

CuCr_2O_4 물질은 AB_2O_4 의 화학식을 가지는 스피넬 구조의 산화물로 A site에 Cu^{2+} 이온이 자리하고 있고, B site에 Cr^{3+} 이온이 자리하고 있다. 이 물질의 구조적 상전이가 일어나는 온도는 850K로 이 온도 이상에서는 정육면체 구조였다가 이 온도 이하에서는 직육면체 구조로 변한다. 이런 구조적 변화는 Jahn-Teller distortion과 관련이 있다. Jahn-Teller distortion은 궤도 자유도를 지니는 자성이온을 중심으로 그 주변의 산소가 만들어주는 구조(octahedral 또는 tetrahedral)가 더 낮은 에너지 상태로 가기 위해서 변형되는 것을 말한다. CuCr_2O_4 물질의 경우 산소를 제외한 두 가지 이온들은 3d 궤도에 짝을 이루지 못한 전자가 있는 자성이온들이다. Cr^{3+} 이온의 경우 궤도 자유도를 가지고 있지 않지만, Cu^{2+} 이온의 경우 3d 궤도에 9개의 전자가 있어서 궤도 자유도를 가지고 있고, 구조적 상전이가 일어나는 온도 이하에서 Cu^{2+} 이온 주변의 4개의 산소들로 구성된 tetrahedral 구조가 변형되어 물질의 전체적인 구조는 납작한 직육면체 형태로 변하게 된다[1,2]. 이러한 Jahn-Teller distortion 특징을 보이는 물질들에서 궤도정렬을 관찰하려는 실험들이 많이 행해지고 있다.

실험은 CuCr_2O_4 다결정 파우더시료를 이용하여 수행하였고 Cu^{2+} 이온 및 Cr^{3+} 이온의 NMR스펙트럼을 spin echo 방법을 이용하여 측정하였다. CuCr_2O_4 물질에 대한 핵자기공명실험을 찾아보았으나, Cu^{2+} 이온에 대한 핵자기공명실험은 아직 없어서 공명신호가 관측될만한 주파수 영역을 스캔하여 공명주파수가 얼마인지를 찾아보았다. 그림 1(a)를 보면 온도가 7K일 때 160MHz-175MHz 영역에서 공명신호가 관측되는 것을 알 수 있다. 온도가 증가 할수록 스펙트럼이 낮은 주파수 영역으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이는 마그네틱모먼트가 온도가 증가함에 따라 감소하기 때문이다. 온도에 따른 마그네틱모먼트의 변화를 그래프로 나타낸 것이 그림 1(b)이다. 공명주파수와 온도사이의 관계식으로 피팅하면(1(b)의 빨간선) spin wave dispersion 에서의 energy gap을 구할 수 있는데 Cu^{2+} 이온의 경우 약 5K정도의 spin gap을 가지는 것으로 나타났다.

Cr^{3+} 이온에 대한 핵자기공명실험은 1966년에 프랑스로 써진 논문이 있는데[3], 액체질소 온도에서 측정된 공명주파수에 관한 데이터는 있으나 액체헬륨온도까지 냉각시켜서 얻은 스펙트럼은 우리그룹에서 얻은 것이 처음이다. 과거 프랑스그룹에서 발표한 논문에 의하면 피팅을 통해 알아낸 0K에서 기대되는 Cr^{3+} 이온의 공명주파수는 63.2MHz이다. 이는 우리 실험결과와 거의 같다.(그림 2(b)) Cr이온의 경우 핵자기공명신호가 Cu이온

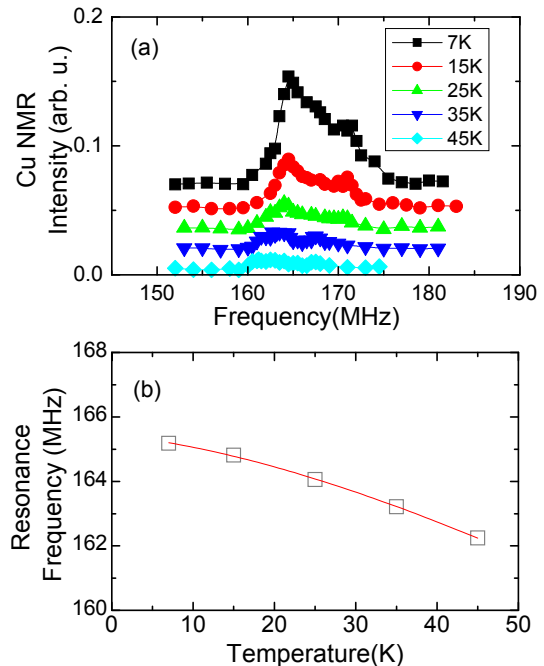


그림 1 (a) 온도를 변화시키면서 얻은 Cu^{2+} 이온의 NMR 스펙트럼 (b) Cu^{2+} 이온의 핵자기공명 주파수 vs. 온도

의 그것에 비해 열배정도는 커서 70K 정도의 높은 온도에서도 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 온도를 증가시키면서 얻은 Cr이온의 스펙트럼을 피팅하여 얻은 spin gap은 약 40K 정도이다. 각 이온의 NMR 스펙트럼의 온도의 존성으로부터 얻은 spin gap을 비교해 보면 Cu이온의 그것이 더 작는데 spin gap은 anisotropy에 비례하므로 exchange energy는 서로 같다고 생각했을 때 Cu스핀의 anisotropy가 Cr이온의 anisotropy보다 더 작다고 생각할 수 있다.

파우더 시료에 강한 외부자기장을 걸었을 때, 시료를 구성하는 파우더 입자들의 c축은 자기장 방향에 대해 다양한 방향(스핀방향과 c축의 방향이 0도에서 360도사이의 다양한 각도를 이룸)을 가지게 되므로 스핀들이 외부자기장 방향으로 정렬되어 있는 상태에서 스핀방향과 c축의 방향은 다양한 방향이 된다. 그러면 핵자기공명스펙트럼의 선폭이 매우 넓어지게 된다. 궤도정렬이 일어날 것으로 예측되는 Cu^{2+} 이온과, 궤도정렬과는 무관할 것으로 알려져 있는 Cr^{3+} 이온의 핵자기공명 스펙트럼을 비교해보면, 3T의 외부자기장하에서 얻은 Cu^{2+} 이온의 스펙트럼은 0T에서 얻은 것에 비해서 4배가량 넓어졌으나, 3T의 외부자기장하에서 얻은 Cr^{3+} 이온의 스펙트럼은 0T의 외부자기장하에서 얻은 스펙트럼에 비해 2배 정도밖에 넓어지지 않았다.(그림2) 보통 외부자기장하에서 얻은 NMR 스펙트럼의 선폭이 넓어지는데 anisotropy가 일정부분 기여하는데 Cu^{2+} 이온의 spin gap이 Cr^{3+} 이온의 spin gap보다 작았던 것을 생각해보면 매우 넓어진 선폭은 Cu^{2+} 이온의 궤도정렬 때문이라고 생각할 수 있다.

핵자기공명실험을 이용하여 CuCr_2O_4 물질의 궤도정렬상태에 관한 연구를 수행하였다. 공명주파수의 온도의 존성 실험결과 Cu^{2+} 이온의 spin gap이 Cr^{3+} 이온의 spin gap보다 열배정도 작는데 spin gap의 크기는 anisotropy에 비례하므로 Cu^{2+} 이온에서의 spin-orbit coupling이 Cr^{3+} 이온의 그것에 비해 작다는 것을 알 수 있다. 이는 CuCr_2O_4 물질의 Cu^{2+} 이온이 Jahn-Teller 이온으로 알려져 있는 것과 일치한다. 궤도정렬이 있는 Cu^{2+} 이온의 경우 외부자기장하에서 스펙트럼을 측정하였을 때 궤도정렬이 없는 이온의 스펙트럼에 비하여 선폭이 매우 넓은데 이는 NMR 스펙트럼의 선폭에 궤도정렬효과가 큰 영향을 끼쳤기 때문이다.

참고문헌

- [1] E. Prince, Acta Cryst. 10, 554 (1957)
- [2] Brendan J. Kennedy, Qingdi Zhou, Journal of Solid State Chemistry 181, 2227 (2008)
- [3] Le Dang Khoi, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262 (13 juin 1966).

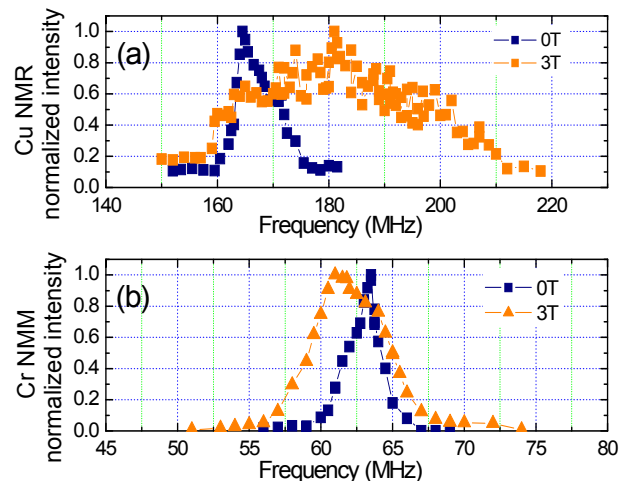


그림 2. 3T의 외부자기장에서 측정된 CuCr_2O_4 물질의 Cu^{2+} 이온(a)과 Cr^{3+} 이온(b)의 NMR 스펙트럼