

철, 구리 스피넬 CuFe_2O_4 의 Jahn - Teller 효과에 관한 연구

서정철 · 이민용

원광대학교 물리학과

(1995년 4월 10일 최종수정본 받음)

Copper ferrite CuFe_2O_4 를 화학적인 방법을 사용한 미세입자 상태에서 시료를 제조한 후 이에 대한 결정학적 및 자기적 성질을 X-선 회절, Mössbauer 분광법 등을 사용하여 연구하였다. 결정구조는 서냉하여 제조한 결과 tetragonal phase spinel 구조로서 결정 상수는 $a = 8.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 로 측정되었다. 실내 온도에서부터 Curie 온도 이상까지 여러 온도범위에서 Mössbauer spectrum을 측정. 분석한 결과 Cu^{2+} 는 저온에서 spinel 구조의 8면체 자리에 위치하여 Jahn-Teller 효과를 나타내고, 이에 따라 630K 근방에서 결정구조상의 변화가 일어나고 있음을 알았다. Curie 온도는 690K로 세라믹 방법으로 제조한 시료에 비해 낮은 것으로 나타났다.

I. 서 론

Spinel 구조를 가지고 있는 ferrite는 시료의 제조 방법에 따라 결정학적 및 자기적 성질이 달라진다는 것은 널리 알려진 사실이다 [1-2]. 그 중에서 CuFe_2O_4 는 특히 제조방법에 따라 이들의 성질이 다른 물질에 비하여 많이 변화하고 Cu가 +2가로서 8면체 자리에 위치하여 Jahn-Teller 효과를 갖게 된다. 이 결과로 인하여 Jahn-Teller distortion이 일어나서 결정구조가 tetragonal에서 cubic으로 변하게 된다. 일반적으로 Jahn-Teller 효과가 극 저온 상태에서 일어나는데 반해 이 경우에는 상당히 고온(600K 이상)에서 나타나고 있어 많은 관심을 갖게 한다 [3-5]. 본 연구에서는 copper ferrite를 화학적 방법으로 미세입자 상태에서 시작하여 열처리한 후, 서서히 냉각시켜 tetragonal 구조의 시료를 만들어, 실내 온도에서부터 온도를 증가시키면서 여러 온도에서 Mössbauer spectrum을 측정하여 결정 상태의 변화와 자기적 성질의 변화를 측정하여 분석하여 지금까지 행하여 왔던 것과는 또 다른 방법으로 Jahn-Teller 효과를 미시적으로 연구하고자 한다.

II. 실험

CuFe_2O_4 를 제조하기 위해서는 미세분말로 된 Fe_2O_3 와 CuO가 필수적이다. 본 실험에서는 Cu와 Fe를 적정 비율로 혼합하여, 이를 질산 용액에 넣어 완전히 용해시킨 후, 100℃ 근방에서 가열하여 증발시킨 다음 마노에 곱게 갈아서 다시 공기 중에서 450℃로 3일간 가열하고, 석영관내에 진공 봉입하여 1000℃에서 3일간 가열하고 10℃/h의 비율로 실온까지 천천히 냉각하였다.

시료의 결정확인인 Rigaku A-III X-선 회절기를 이용하여 digital data를 computer로 분석하였고, 실온에서의 Mössbauer spectrum을 통하여 재차 확인하였다. Mössbauer spectrometer는 전기 역학적 등가속도형을 사용하였고, 감마선 source로는 Rh 금속에 확산시킨 Co^{57} 동위원소에서 나오는 14.4keV 단일 선을 이용하였다. 감마선의 측정은 Xe 가스에 소량의 CO_2 담금질 기체가 들어있는 비례 계수기에 1800V를 걸어 사용하였다. Co 동위원소에서 나오는 여러 가지 방사선 신호를 멀티채널로 분석하여 14.4 keV에 해당하는 신호만 남기고 나머지는 gate를 이용하여 제거하였으며, 자연철 foil을 측정 한 결과 첫 번째 선 폭이 0.27mm/s 이하이고 흡수율이 18% 이상으로 나타났다. 시료는 얇은 베릴륨판 사이에 압착하여 단위 면적 당 시료량을 균일하게 유지하도록 하였고 진공 중에서 열을 가하여 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위내의 온도 안정도를 유지하며 측정하였다.

III. 결과 및 논의

상온에서 취한 X-선 회절도를 분석한 결과 tetragonal symmetry ($F4_1/\text{adm}$)를 갖는 spinel 구조임이 밝혀졌다. 격자상수는 $a = 8.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c = 8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 이고 이들 상수 비율 $c/a = 1.06$ 으로 나타났는데, 이 값은 A. E. Dwyer 등이 측정 한 값과 일치하며, Fig. 1에서와 같이 single phase임을 확인할 수 있었다 [6].

CuFe_2O_4 의 Mössbauer spectrum을 Fig. 2에서부터 Fig. 4까지 전시하였다. 저온에서 이들 spectrum은 일반 철에서 볼 수 있는 바와 같은 6개의 line만 존재하는 것이 아니라 두 set의 6 line이 겹쳐져 나타났는데 이는 물질 내에 존재하는 Fe 주변의 원자배치가 2가지로 존재

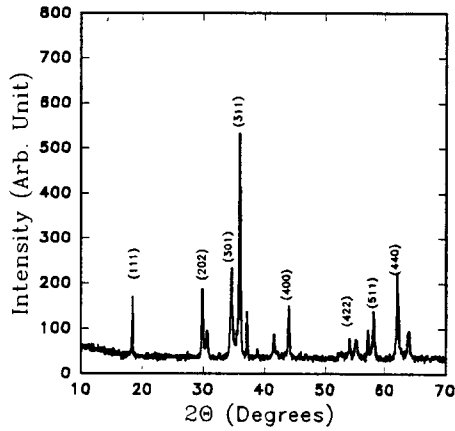


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of CuFe_2O_4 at room temperature.

한다는 것을 보여주고 있다. 일반적으로 spinel 구조에서 Cu나 Fe가 존재하는 위치가 A-site의 4면체 자리나 B-site의 8면체 자리인데, 여기서는 철이 두 자리에 모두 존재하고 있음을 보여주고 있다. 그러면 Cu는 Fe이 위치한 자리 외의 빈곳을 Cu가 차지할 것으로 보이는데, 두 자리에 존재하는 철의 비율을 Mössbauer spectrum을 통하여 알아낼 수 있다.

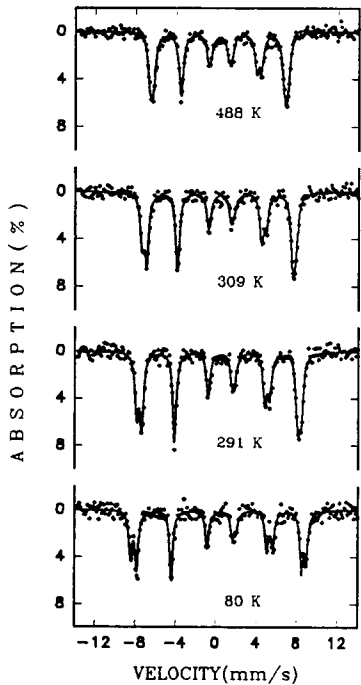


Fig. 2. Mössbauer spectra of CuFe_2O_4 near the room temperature.

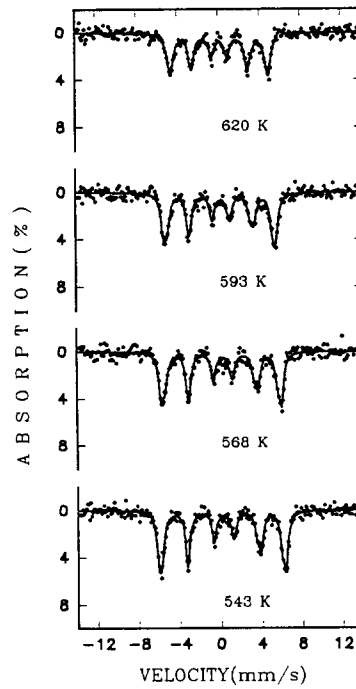


Fig. 3. Mössbauer spectra of CuFe_2O_4 below the magnetic ordering temperature.

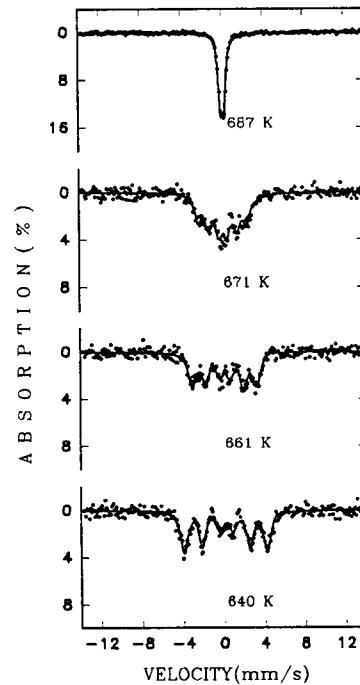


Fig. 4. Mössbauer spectra of CuFe_2O_4 near the magnetic ordering temperature.

이들 spectrum을 분석하기 위해, 두 set의 6-line Lorentzian 함수에 data를 최소 자승법으로 computer fitting하여 각 선의 위치, 선 폭, 흡수 면적 등을 구하고 이 값들로서 각각의 자리에서 Fe 원자가 갖는 초미세자기장, 전기 4중극자이동, 이성질체이동 등의 값을 계산하였다. 그리고 Curie 온도 이상에서는 2개의 line만이 나타나서 2-line Lorentzian으로 분석하여 각 line의 위치, 선 폭, 면적을 구하였다. data를 fitting하는 과정에서 두 개의 선이 구분할 수 없을 정도로 가깝게 있는 경우에는 각각의 선을 구분할 수 없으므로 몇 가지 구속 조건을 사용하였다. 우선 전기 4중극자 상호작용의 세기가 자기 2중극자 상호작용의 세기에 비하여 상당히 작게 나타나므로, 자기 2중극자 상호작용에 의한 에너지 분열을 먼저 구하고 전기 4중극자 상호작용에 의한 영향은 섭동법으로 구하면, 각 6개의 공명흡수선의 위치는 이성질체 이동 값, δ , 초미세 자기장의 세기 H_{hf} , 그리고 전기 4중극자 이동치 ΔE_Q 의 3개 값으로 모두 결정된다 [7]. 또한 각 흡수선의 선 폭은 거의 같으므로 각 set별로 같은 값으로 묶고 흡수면적 역시 좌우 대칭을 이용하여 각각 3개 값으로 제한하였다. 이렇게 하여 분석한 결과를 Fig. 5에서 부터 Fig. 10까지 각각 전시하였다.

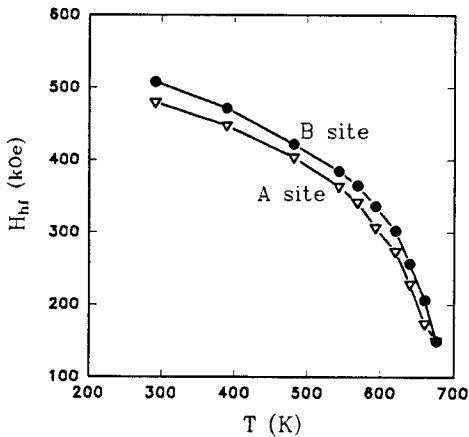


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field for CuFe_2O_4 .

Fig. 5에서는 Fe 원자 핵에 존재하는 자기장, 즉 초미세 자기장의 세기 H_{hf} 를 온도별로 나타낸 것이다. 실내 온도에서 그 크기는 A-site와 B-site에서 각각 $481 \pm 0.5 \text{ kOe}$, $508 \pm 0.5 \text{ kOe}$ 로 측정되었는데, 이는 oxide spinels 계통에서 일반적으로 Fe^{3+} 에 해당되는 값이다.

초미세 자기장의 값이 온도증가에 따라 감소하다가 690 K에서 0으로 떨어져 강자성을 잃고 상자성으로 변화되었다. 따라서 Curie 온도는 690 K로 결정되었다.

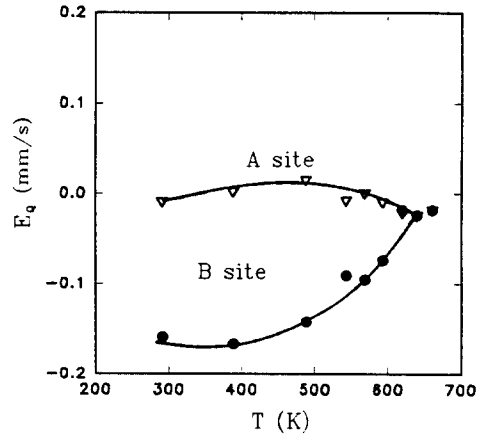


Fig. 6. Temperature dependence of the quadrupole splitting for CuFe_2O_4 .

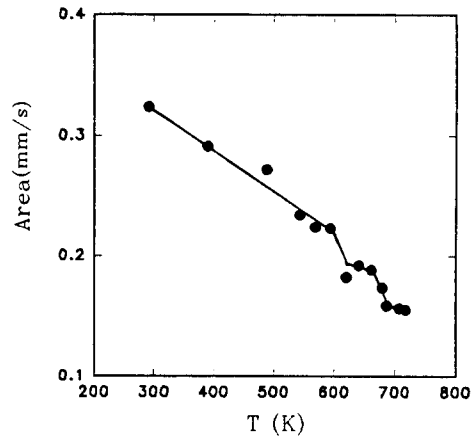


Fig. 7. Temperature dependence of the total area for CuFe_2O_4 .

Fig. 6은 전기 4중극자 이동치 ΔE_Q 를 앞서 설명한 섭동법에 의하여 나온 식 $\Delta E_Q = (V_6 - V_5 + V_1 - V_2) / 4$ 를 이용하여 구한 결과를 보여주고 있다. 여기서 V_i 는 spectrum의 위치를 나타낸 것이다. 특이한 점은 A, B site의 전기 4중극자 이동치 값의 차가 저온에서는 매우 큰 값을 가지고 있다가, 온도증가에 따라 감소하더니

620K 근방에서 두 값의 크기가 일치하는 현상을 보이고 있다. B-site에 존재하는 Fe의 전기 4중극자 이동치 값이 음으로 큰 값을 나타내고 있는 이유는 이 자리의 대칭성이 8면체 자리로서 전기 4중극자를 유발할 수 있는데다가 전체적인 대칭성이 tetragonal을 취하고 있기 때문으로 해석할 수 있다 [8]. 그런데 이 값이 점차 줄어들어 A-site의 값과 거의 일치하게 되는 것은 tetragonal 구조를 유지한 결정상태에서는 있을 수 없는 현상이다. 따라서 620 K 근방에서 결정상태의 변화가 일어났을 것으로 가정하여 만약 결정상태가 tetragonal에서 다른 형태로 변화되었다면 Debye 온도 등 여러 가지 성질이 변화되었을 것이라 짐작된다. 그러면 Debye 온도는 핵 내부에서 감마선이 방출될 때 되튕 없는 방출 율을 결정하는 중요한 요소이기 때문에 Mössbauer spectrum의 공명흡수에 결정적인 영향을 주게 되는데, 만일 결정상태가 어느 특정 온도에서 변화가 일어난다면, 그 온도 근방에서 Mössbauer 공명흡수의 면적에 변화가 있을 것이라 것을 예측할 수 있다. Fig. 7에서와 같이 Mössbauer 공명 흡수 면적을 온도별로 구해본 결과 예상한대로 620 K 근방에서 급작스런 변화가 일어나고 있음을 보여주고 있다. 결정상태가 tetragonal에서 바뀌어진 형태로는 Fig. 6에서 전기 4중극자의 크기가 거의 0으로 접근하는 것으로 미루어 cubic spinel 구조를 예상할 수 있다. 또한 690 K 근방에서의 변화는 준 강자성에서 상자성으로 바뀌는 과정에서 일어난 변화이다.

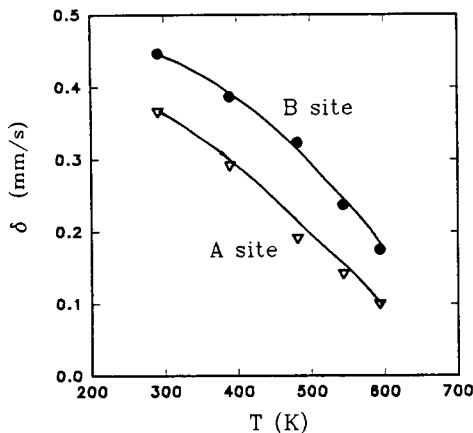


Fig. 8. Temperature dependence of the isomer shift for CuFe_2O_4 .

Fig. 8에서는 온도에 따른 이성질체 이동치가 온도에

따라 변화하는 모습을 나타내고 있다. 실온에서 이들의 값이 A, B site 각각 자연철에 대하여 0.367 ± 0.005 , $0.447 \pm 0.005 \text{ mm/s}$ 로 Fe 이온이 ferric 상태로 존재함을 알 수 있다. 또한 온도 증가에 따라 이들 값이 감소하는 것은 2차 도플러 효과에 의한 것으로 다음과 같이 해석할 수 있다. 감마선이 Fe 핵에서 방출될 핵의 질량이 줄어들게 되며 운동량이 일정한 조건에서는 질량이 작을수록 운동 에너지가 증가되므로 핵의 에너지 중에서 감마선으로 방출되는 양은 감소한다. 이렇게 감소되는 에너지는 온도에 따라서 변화하게 되는데 극 저온을 제외한 고온 부근에서는 격자의 물 비열에 비례하여 이성질체이동이 온도증가에 따라서 거의 선형적으로 감소하게 된다 [9].

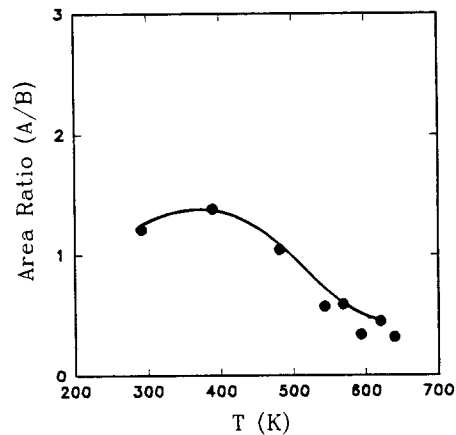


Fig. 9. Temperature dependence of the area ratio A/B for CuFe_2O_4 .

Fig. 9는 A, B site 사이의 Mössbauer 공명 흡수면적의 비를 온도별로 나타낸 것으로 저온에서는 1 근처의 값을 가지고 있다가 온도 증가와 더불어 증가하다가 390 K 근방을 최대로 다시 감소하는 현상을 보이고 있다. 공명 흡수면적을 각 site 별로 분석한다면 우선 면적에 영향을 주는 것은 각 site에 존재하는 Fe의 량에 관계되는데 Debye 온도가 각 site에서 차이가 있다고 가정해도 (간혹 Debye 온도가 다르다고 주장하는 논문이 있음), 주어진 온도범위에서 온도 변화에 따른 되튕 없는 감마선 방출 율의 변화는 그리 크지 않으므로 이러한 경우는 다른 양상을 보일 것이며, 본 논문에서와 같이 면적비가 증가하다가 다시 감소하는 현상은 각 site에 존재하는 Fe의 량에 변화가 일어나고 있음을 의미하고 있다. 저온상태에서는 면적 비로 보아 Fe가 A, B site에 1:1로 존재하고

있음을 알 수 있으며 온도가 증가하면서 A-site에 있던 Fe 원자가 B-site 이동하고 있고 이와 동시에 Cu 원자는 반대로 이동하게 될 것이다.

본 실험에서 시행한 CuFe₂O₄의 가장 큰 특징은 620 K 근방에서 결정구조가 온도증가에 따라 tetragonal로 부터 cubic으로 변화된다는 사실로서, 이에 대한 이론적인 해석을 다음과 같이 내릴 수 있다. 우선 CuFe₂O₄에서 Cu²⁺ 이온의 위치는 대부분 8면체 자리에 위치하고 있다. 그런데 이 원자의 전자구조는 d^9 으로서 원자 전체는 바닥상태가 2D 상태가 되며 cubic octahedral site의 대칭성 O_h 에서는 2E_g 와 ${}^2T_{2g}$ 로 갈라지게 된다. 그런데 이 중에서 가장 낮은 상태에 있는 ${}^2T_{2g}$ 상태는 아직도 축퇴 (degeneracy)되어 있는데, 만일 결정체가 Z축 방향으로 팽창 또는 수축하게 되면 축 대칭성 결정장 에너지가 추가되어 에너지 상태가 변화하면서 이 준위는 바닥상태 2B_2 singlet와 들뜬 상태인 2E 로 갈라지게 된다. 저온상태에는 바닥상태에서만 존재 가능하므로, 축 대칭성 결정장 에너지가 추가되는 경우가 원래의 상태보다 더 낮은 에너지 상태를 유지할 수 있으나, 온도가 올라감에 따라서 들뜬 상태도 점유될 확률이 존재하므로 이 때에는 평균적으로 비슷하게 된다. 이러한 원인으로 고온에서는 cubic 상태를 유지하다가 저온으로 내려가면서 결정이 tetragonal로 변화되는 Jahn-Teller distortion 현상이 일어나게 된다. CuFe₂O₄의 경우는 8면체 자리에 위치하는 Cu²⁺ 이온이 이러한 현상을 유발하는 Jahn-Teller ion이 되고 있어 620 K 이하에서는 tetragonal 구조를 이루다가 그 이상의 온도에서는 cubic 형태를 취하게 되는 것이다.

감사의 글

본 논문은 교내 연구비 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드린다.

참고 문헌

- [1] N. Burriesci, F. Garbassi and S. Pizzini, J. Magn. Mater. **7**, 52(1978).
- [2] R. G. Kulkarni and H. H. Joshi, J. Solid State Chem. **64**, 23(1986).
- [3] V. I. Nikolaev, N. N. Oleinikov, V. S. Ruskov, and A. M. Shipilin, Sov. Phys. Solid State **29**, 872(1987).
- [4] P. B. Pandiya, H. H. Joshi, R. G. Kulkarni, J. Mats. Sci. Lett. **10**, 474(1991).
- [5] H. Ohnishi and T. Teranishi, J. Phys. Soc. Japan **16**, 35(1961).
- [6] A. E. Dwight, Trans. ASM **53**, 479(1961).
- [7] J. Herberle, *Mössbauer Effect Methodolgy*, Plenum, New York (1970) p. 229.
- [8] H. Watanabe, *Operator Methods in Ligand Field Theory*, Prentice-Hall, New Jersey(1966) p. 87.
- [9] B. D. Josephson, Phys. Rev. Lett. **4**, 341(1960).

The Jahn-Teller Effect in the Iron Copper Spinel CuFe₂O₄

Jung Chul Sur and Min Yong Lee

Department of Physics, Wonkwang University, Iri, 570-749

(Received in final form 10 April 1995)

CuFe₂O₄ was accomplished by chemical method and the crystallographic and magnetic properties have been studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The slowly cooled sample is found to have a tetragonal spinel structure with the lattice constant $a=8.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c=8.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$. The Mössbauer spectra between the room temperature to the Curie temperature show that the Cu²⁺ ions at octahedral site have the Jahn-Teller effect and the sample exhibits a structural phase transition near 630K due to the Jahn-Teller effect. The Curie temperature is found to be 690K and it is lower than that of ceramic method.