

## 초거대자기저항(CMR) 현상을 보이는 Spinel $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ 의 전자구조 연구

박민식 · 윤석주 · 민병일

포항공과대학교 물리학과  
경북 포항시 790-784

(1998년 4월 11일 받음, 1998년 5월 30일 최종수정본 받음)

최근 perovskite 구조의 망간산화물에서 발견된 초거대자기저항(colossal magnetoresistance: CMR) 현상의 발견은 물리적 특이성과 공업적인 응용 가능성으로 학계의 큰 주목을 받고 있다. 그런데 이러한 CMR 현상은 망간산화물 외에 pyrochlore 구조의  $Tl_2Mn_2O_7$ 과 spinel 구조의 Cr-황화물에서도 관측되었음이 보고되었다. 본 논문에서는 Cr-황화물  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )의 전자구조를 국재밀도근사(local density approximation: LDA) linearized muffin-tin orbital(LMTO) 밴드계산 방법을 이용하여 연구하였다. 그 결과  $x=0.0, 0.5$ 에 대한 특성저항은 절반금속(Half-Metal) 성질과 얇-텔러(Jahn-Teller) 효과를 적용하여 정성적인 이해가 가능하였다. 특히,  $x=0.0, 0.5, 1.0$  각각에 대해서 전도모형을 제시하여, 계산결과로 얻어진 절반금속 전자구조가 CMR 현상과 밀접한 관련이 있음을 예측하였다.

### I. 서 론

최근 perovskite 구조를 지닌 망간산화물에서 이전에는 볼 수 없었던 상당한 양의 자기저항 변화를 관측하였는데, 이를 소위 초거대자기저항(Colossal Magnetoresistance : 이하 CMR) 현상이라 지칭한다[1]. 이러한 CMR 현상은 공업적 응용의 가능성-자기 기록(magnetic recording), 작동기(actuators), 감지기(sensors)과 아울러 물질 연구자체로서도 많은 관심을 끌고 있다. 일반적으로  $R_{1-x}A_xMnO_3$ ( $R=La, Pr, Nd$  등의 희토류;  $A=Ca, Ba, Sr, Pb$  등의 2가 양이온;  $x$ 는 도핑(doping)의 정도( $0 \leq x \leq 1$ ))로 표시되는 망간산화물들은  $0.2 \leq x \leq 0.5$ 에서 CMR 현상을 나타낸다고 알려져있다[1-3]. Perovskite 망간산화물과 더불어 pyrochlore 구조의  $Tl_2Mn_2O_7$ [4, 5]과 spinel 구조의 Cr-황화물  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  [6]에서도 CMR 현상이 발견되었다.

A. P. Ramirez 등[6]은  $FeCr_2S_4$ ( $x=0.0$ )와  $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ ( $x=0.5$ )의 Cr-황화물에서 CMR 현상이 관측됨을 보고하였다. Fig. 1은 두 경우( $x=0.0, 0.5$ )에서의 자화(magnetization), 열기전력(thermopower :  $S(T)$ ), 저항의 온도에 대한 실험 결과를 보여주고 있다. 두 경우 모두 perovskite 망간산화물에서처럼 온도  $T_c$  근처에서 자기적 상전이와 함께 CMR 현상이 나타남을 볼 수 있으며, 특이한 점은 도핑이 안된  $x=0.0$ 의 경우에도 CMR 현상이 나타난다는 점이다. 또한 6 T의 자기장 하에서

자기저항( $MR_0$ )은  $T_c$  근처에서  $x=0.0$ 인 경우( $T_c=170$  K) 대략 20 %,  $x=0.5$ 인 경우( $T_c=340$  K) 7 % 정도가 됨을 볼 수 있다. 따라서 거의 100 %에 가까운 망간산화물에서의 자기저항에 비해, Cr-황화물에서의 자기저항은 초거대자기저항으로 불리기에 좀 작은 값에 해당한다. 두 물질의 전도적 성질을 살펴보면, 온도  $T_c$  전후에서 전체적으로  $\frac{d\rho}{dT} < 0$ 인 저항의 온도특성을 통해서 반도체적 물성이 나타남을 알 수 있다. 그러나 온도  $T_c$  보다 약간 낮은 근처에서 두 경우 모두 금속의 전도성을 보여주고 있으며, 특히  $x=0.5$ 에서는 그 영역이 상당히 넓음을 보여주고 있다.

본 연구의 주제는 CMR 현상을 나타내는 대표적인 이들 세가지 종류의 물질들 중 아직 잘 알려지지 않은 spinel 구조의 Cr-황화물에 대한 물성연구이다. 우리는  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ 에서 도핑이 각각  $x=0.0, 0.5, 1.0$ 인 세경우에 대해서 국재밀도근사 linearized muffin-tin orbital (LMTO) 밴드 방법을 사용하여 전자구조 계산을 수행하고 그 결과를 토대로 Cr-황화물에서의 저항특성을 분석, 논의하였다.

### II. Spinel의 결정구조와 에너지 준위의 갈라짐

Spinel 구조는 Bragg[7]와 Nishikawa[8]에 의해 처음으로 알려졌다. 이상적인 구조는 황(혹은 산소) 원자들의 육방밀집구조(fcc)에 의해 형성된다. Spinel 구조의

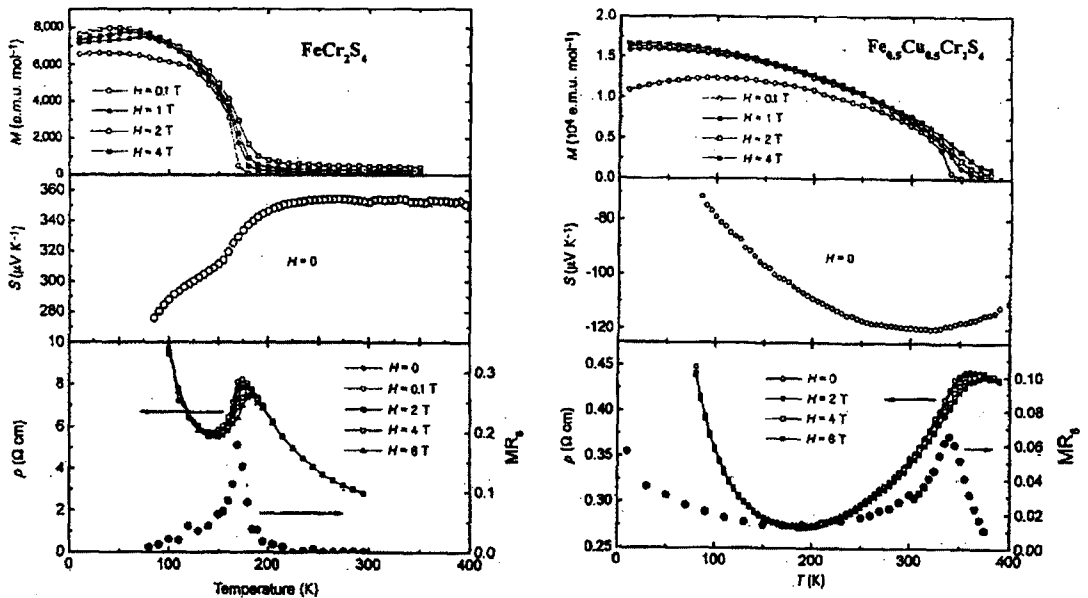


Fig. 1. Magnetization (M), thermopower (S), resistivity ( $\rho$ ), and magnetoresistance ( $\text{MR}_H = (\rho(0) - \rho(H)) / \rho(0)$ ), vs. temperature for  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  (left),  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  (right). (Adapted from Ref. 6).

공간그룹은  $Fd3m$ 이며, 사면체(tetrahedral)구조와 팔면체(octahedral)구조로 구성되어 있다. 사면체의 위치와 팔면체 공간을 차지하고 있는 양이온들을 각각 A, B로 명칭한다( $\text{AB}_2\text{X}_4$ ). 또한 황원자는 세개의 B 양이온들과 하나의 A 양이온에 의해 4-fold 좌표를 갖는다(Fig. 2).

이러한 공간구조를 갖는 spinel 구조로 인해, 축퇴되어 있던 전이금속 A, B의 5개의  $d$  오비탈들은 개개의 격자 공간의 음이온들에 의해 생성된 정전기장의 대칭

성에 따라 갈라지게 된다. 이러한 에너지 준위 갈라짐은 단지 양이온의  $d$  전자들과 주변 음이온들의 오비탈의 전자간에 발생하는 정전기적 척력에 의해 이해가 가능하다[9]. 이 경우 오비탈들이 두 그룹으로 나뉘게 되는데, 하나는  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  오비탈들로 이루어진 삼중항(triplet)이고, 다른 하나는  $d_z, d_{x^2-y^2}$  오비탈들로 이루어진 이중항(doublet)이다. 팔면체 공간의 경우에는 삼중항이 낮은 에너지를, 이중항이 높은 에너지 준위를 갖게 되며, 사면체 공간의 경우에는 반대로 된다. 이때 삼중항과 이중항 사이의 에너지 차는  $10Dq$ 로 나타내어진다. 이러한 상황에서 이중항이나 삼중항이 다 채워지지 않은 안-텔러 이온을 포함하는 결정구조의 경우에는 안-텔러 이온에 의한 격자 뒤틀림과 함께 삼중항, 이중항 각각의 에너지 준위가 또 다시 갈라지게 된다[10]. 이 현상을 안-텔러 효과라 하는데,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ 에서의 전이금속 원소의 전자배치가  $\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$  등과 같이 될 경우 이들은 안-텔러 이온에 해당함에 유의하자.

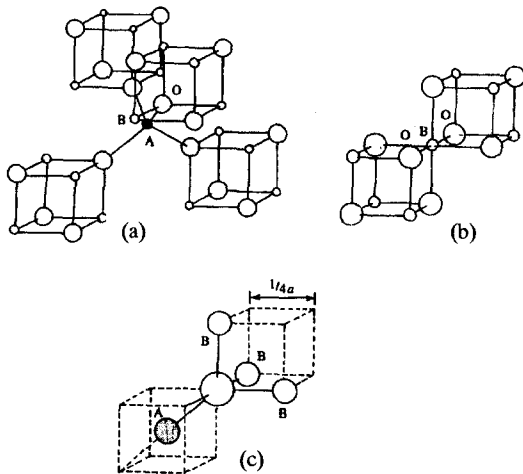
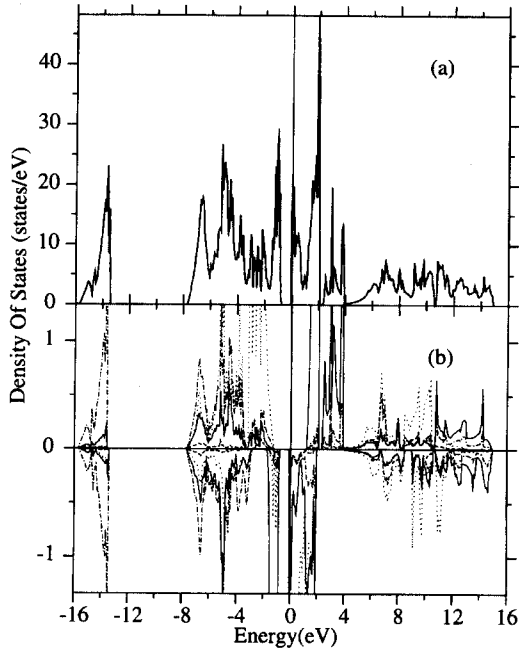


Fig. 2. Nearest neighbors of (a) a tetrahedral site, (b) an octahedral site, and (c) an anion site. (Adapted from Ref. 10).

### III. $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ( $x=0.0$ )의 전자구조와 전도특성

$\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 에 대한 에너지 띠 전자구조 계산 결과 준강자성(ferrimagnetic) 절반금속(Half-Metal)의 기저 상태를 얻었다. Fig. 3은 실험격자상수에서 계산된 총상태



**Fig. 3.** (a) Total density of states (DOS) and (b) Site projected DOS of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Upper and lower panel of (b) correspond to DOS of majority and minority spin states. Solid, dotted, and dot-dashed lines denote DOS of Cr, Fe, and S, respectively.

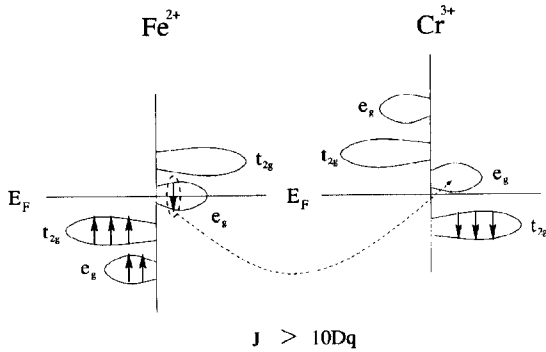
밀도(a)와 스핀분극된 상태밀도(b)를 보여준다. 페르미 준위 근처에서 어느 한쪽 방향의 스핀만이 전도에 기여함을 볼 수 있는데, 이러한 금속을 절반금속이라고 한다. 이러한 절반금속의 성질은 perovskite[11, 12], pyrochlore[13] 망간산화물에서도 발견된 바 있다. 이는 이러한 물질들에서 보이는 CMR 현상이 절반금속 성질과 연관성이 있다는 것을 시사해 준다. 하지만 계산으로 얻어진 중간자성 기저상태는 실험사실과 일치하나, 절반금속성은 실험에서 보이는 p-형 반도체 물성 ( $T=4.2\sim 550$  K)[14]과는 차이가 있다. 이러한 차이는 LDA 고유의 문제점일 수도 있어, 전자간 상관효과를 고려한 LDA+U 계산과 같은 밴드방법을 통하여 보다 세밀한 검토가 필요하듯 하겠다.

그러나 이러한 계산 및 실험 결과에서의 차이는 spinel 구조에서의 안-텔러 효과를 고려함으로써도 이해가 가능하다.  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 는 정상 spinel 구조의 물질이기 때문에 사면체 구조안의 Fe는 2개의 이온이 된다. 이러한  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의해 사면체 구조가 뒤틀리면서 d 오비탈의 이중항이 둘로 갈라지는 안-텔러 효과에 의해 에너지 간격이 생겨 반도체 성질을 갖게 될 것이다. 따라서 본 논문의

계산은 안-텔러 효과를 고려하지 않아 절반금속의 기저상태를 얻게 된 것으로 이해할 수 있다. Kugel과 Khomskii[15]는  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 의 경우  $c/a < 1$ 인 정방정계 (tetragonal) 구조를 갖는 것을 사면체 구조안에서의 안-텔러 효과에 의한 것으로 해석했는데, 이를  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 에 대해서도 유추해 볼 수 있을 것이다. 실제로 Spender와 Morrish의 실험[16]에 의해  $T=10$  K 아래에서  $\text{Fe}^{2+}$ 가 포함된 사면체 구조가 정적 안-텔러 효과에 의해 뒤틀려진  $c/a < 1$ 의 정방정계 구조를 갖는다는 것이 밝혀져 있다.

이제  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 의 저항-온도 특성을 이해해 보기로 한다.  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 는 대략  $T=140\sim 170$  K 사이에서 금속성질을 갖고, 그 외의 온도 영역에서는 절연체적 성질을 갖는 것을 저항-온도 실험(Fig. 1)으로부터 알 수 있다. 또한  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 는  $T=10$  K를 중심으로 정적 안-텔러 효과에서 동적 안-텔러 효과로 전이가 일어나는 것이 실험을 통해 지적되었다[16]. 이러한 실험결과들을 통해 저항-온도 특성은 다음과 같이 이해하는 것이 가능하다. 우선 140 K 이하에서의 반도체적 특성은 앞에서 언급했던 것처럼 정적, 동적 안-텔러 효과에 의해 이해가 가능하다. 다음으로 동적 안-텔러 효과에 의한 작은 폴라론이 온도증가에 따라 금속전도성에서 절연체 성질로 변화를 보인다는 사실을 고려하면  $T_c$  근처에서의 금속-반도체 상전이를 이해할 수 있을 것이다.  $T_c$  보다 높은 온도에서는 망간산화물에서와 유사하게 구멍(hole) 또는 전자가 격자에 비대칭적인 국부변형을 일으켜 스스로 잡혀 생기는 작은 폴라론에 의한 절연체적 저항특성으로 이해가 가능할 것이다[17]. 또한,  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 의 저항-온도 특성은 망간산화물  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x=0.15$ )와 비슷한 특성을 보여주는데[18], 두 경우의 저항특성을 연관시켜 이해해 보는 것도 흥미로울 것이다.

다음으로 절반금속 성질과 거대자기저항 현상과의 연관성을 이해해 보자.  $T=0$  K가 아닌  $T_c$ 에서 일어나는 CMR 현상을 상태밀도 계산결과에 의해 이해하려는 시도가 의미있는 것은 앞에서 언급했던 것처럼 140 K 근처에서  $T_c$ 까지의 금속성이 안-텔러 효과에 의한 에너지 간격이 줄어들어 생기는 것으로 이해될 수 있기 때문이다. 즉 우리의 계산결과는 바로 안-텔러 효과가 줄어들면 또한 CMR 현상이 나타나기 시작하는-금속 상태의 구간에서의 전자구조를 대강 이해할 수 있게 해준다고 생각할 수 있다. CMR 현상에서 보여주는 강한 자기장에 의해 금속의 저항이 줄어드는 성질을 어떤 미시적인 전도원리에 의해 스핀이 어느 한 방향을 선호하는 절반금



**Fig. 4.** Schematic energy diagram of Half-Metallic  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Unfilled  $e_g$  electron at Fe sites can hop to the empty  $e_g$  band at Cr sites.

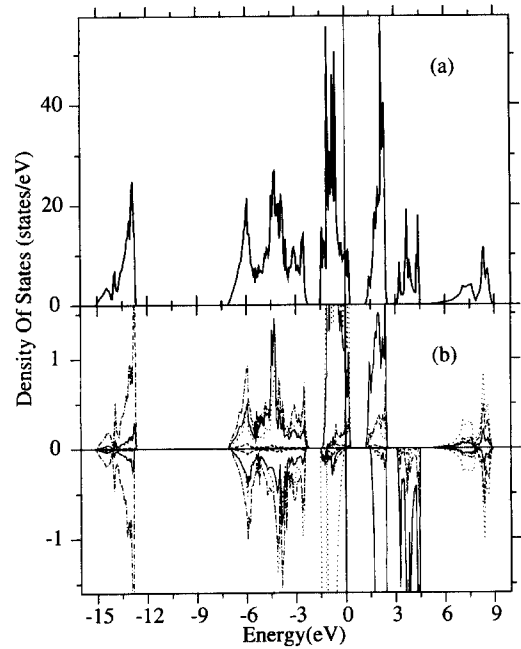
속 성질과 관련하여 이해하는 것은 상당히 합리적이다. 계산된 자기모멘트의 각 성분별 값들은  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 가 정상 spinel 구조  $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ 의 전하분포를 갖고 있음을 확인시켜 준다(Table I). 이를 바탕으로 결정장 이론 (crystal field theory)에 의한 에너지준위 갈라짐 ( $d$ -밴드의  $e_g$ 와  $t_{2g}$  밴드)로의 갈라짐을 기초로 하여 Fig. 4와 같은 도식을 구성하는 것이 가능하다. 이때 에너지 준위의 갈라짐은 계산결과인  $e_g$ ,  $t_{2g}$  상태밀도에 근거하여 그려졌다. 이 경우 Fe와 Cr 이온에서는 둘 다 혼트결합이 강해( $J > 10Dq$ ;  $J$ 는 전도전자와 이온전자간의 혼트결합을 표현한 혼트결합상수) 어느 한 방향의 스핀을 가진 전자들의 전도가 용이하게 됨을 알 수 있다. 따라서 전도에 용이한 방향을 갖는 Fe의  $e_g$  전자들을 통해 절반금속성을 이해할 수 있다. 결국, CMR 현상은 강자성장이 무질서한 자기적 영역(magnetic domain)들을 한 방향으로 정렬시켜 영역 경계면에서의 전기저항을 줄이는 것으로 이해할 수 있다. 물론 각 자기영역내에서의 전도 원리는 앞에서 설명한 바와 같다.

**IV.  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ( $x=1.0$ )의 전자구조와 전도특성**

$\text{CuCr}_2\text{S}_4$ 의 계산결과 강자성 절반금속(Fig. 5(b))의 기

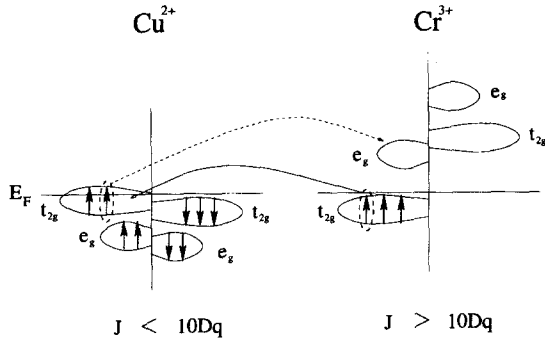
**Table I.** Values of magnetic moments of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  for  $x=0.0, 0.5, 1.0$ . (unit:  $\mu_B$ )

Types	Fe	Cu	Cr	S	Total
$x$					
0.0	3.70		-3.19	0.15	1.99
0.5	-3.83	-0.37	3.14	-0.16	3.50
1.0		-0.49	3.05	-0.15	5.00



**Fig. 5.** (a) Total density of states (DOS) and (b) Site projected DOS of  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ . Upper and lower panel of (b) correspond to DOS of majority and minority spin states. Solid, dotted, and dot-dashed lines denote DOS of Cr, Cu, and S, respectively.

저상태를 얻을 수 있는데, 이는 실험결과와 일치한다. 특히 절반금속성은  $x=0.0$ 에서와 같이  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ 도 CMR 현상을 나타낼 수 있는 가능성을 보여준다. 계산된 자기모멘트의 값  $5 \mu_B$ (Table I)는 Goodenough에 의해 제시된 값[9, 19]과 정확히 일치함을 보여주고 있는데 그 해석은 다음과 같다. 1 단위식(formular unit) 당 두개의 Cr 각각이  $3 \mu_B$ 의 국소 자기모멘트를 갖게 되는데  $\sigma_g^*$  밴드의 반평행 스핀편극에 의한  $-1 \mu_B$ 와 합하여 총 자기모멘트  $5 \mu_B$ 를 얻게 된다는 것이다. 이 경우  $\sigma_g^*$  밴드의 스핀 밀도는 Cu 원자에 국재되어 있지 않고 결정전체에 넓게 퍼져있게 된다. 이것은 Cu 원자들의 전하밀도는 국재되어 있는 반면,  $\text{Cr}^{3+}$ 의 국재된 스핀  $3 \mu_B$ 에 의해 유도된 스핀밀도는 매우 넓게 퍼져 있다는 것을 의미한다. 계산에 의해 얻어진 값도 Cr 당  $3 \mu_B$ 의 모멘트에 Cu와 S의 반평행 스핀편극에 의한 자기모멘트의 합인  $-1 \mu_B$ 의 총합으로 나온 것이다. Robbins[20]등의 실험은 이러한 사실을 뒷받침해 주고 있다. 이러한 사실들로부터,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ 도  $x=0.0$ 에서와 마찬가지로 정상 spinel 구조  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ 를 갖게 됨을 알 수 있다. 그런데,  $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}]\text{Se}_4$ [2, 21]나  $\text{Cu}_{1-n}^{2+}\text{Cu}_n^{3+}$

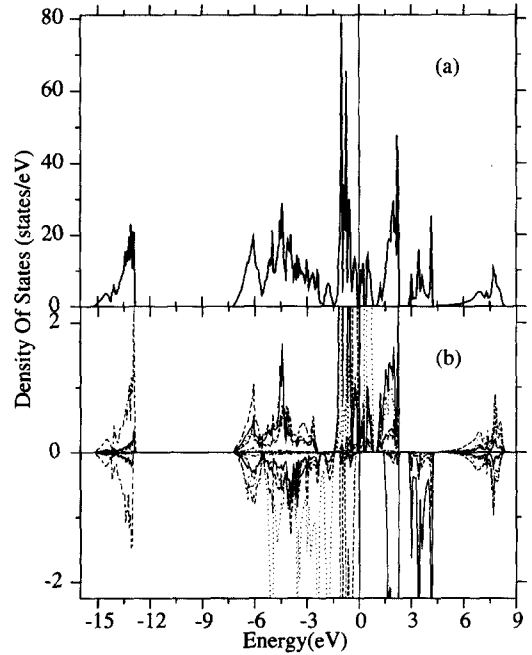


**Fig. 6.** Schematic energy diagram of Half-Metallic  $CuCr_2S_4$ . There are empty hole states at Cu site, and so electrons or holes at Cu sites can hop to neighboring Cr sites.

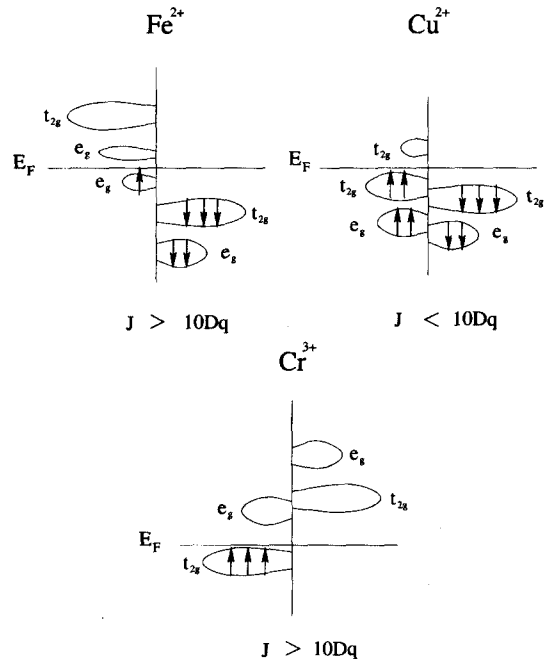
$[Cr_{1+n}^{3+}Cr_{1-n}^{4+}]X_4$  ( $X=S, Se$ )[22]의 원자간의 경우도 온도에 따라 나타날 수 있음이 보고되어 있어 관심을 끈다. 이 경우엔 Cr 원자 사이의 이중교환상호작용(double exchange interaction)에 의해 강자성적 물성을 이해할 수 있다[23].

이제  $CuCr_2S_4$ 에서의 절반금속 성질을 이해해보자. 팔면체 구조속의 Cr은  $x=0.0$ 에서와 유사한  $e_g, t_{2g}$ 의 상태 밀도를 얻을 수 있는데, 이것은  $J > 10Dq$ 의 조건이  $x=0.0$ 에서와 마찬가지로 적용됨을 의미한다. 이러한 Cr 전자 스핀들의 강자성적 분포를 통해 자유롭게 움직이는 전도전자들의 스핀방향에 따른 선택적인 전도를 예측할 수 있다. 즉, Cr의 국재스핀방향에 일치하는 스핀을 지닌 전도전자들은 강한 혼트결합에 의해 전자운동이 제약받지 않을 것이나, 반대의 경우는 산란등의 제약을 받아 전자운동이 방해 받을 것이다. 한편 Cu의 경우는  $J > 10Dq$ 의 조건을 만족하지 않아 국재스핀을 형성하지는 않는다. 대신에 전도전자 또는 전도 구멍을 내놓아  $CuCr_2S_4$ 의 금속성에 기여하게 되는 것이다. 이러한 전도원리를 이해하기 쉽게 도식으로 나타낸 것이 Fig. 6이다. 또한 Goodenough는 이러한 전도 구멍들이 강자성적  $Cr^{3+}-Cr^{3+}$  상호작용을 간접적으로 강화시켜 주는 역할도 하고 있음을 언급하고 있다[9]. 그리고 앞에서 언급했던 원자가가 다른 경우에 있어서도  $Cr^{3+}-Cr^{4+}$  사이의 이중교환상호작용을 고려하면 절반금속 성질의 이해가 마찬가지로 가능할 것이다[23].

마지막으로 사면체 구조에 위치하는 Cu의  $d^9$  전자배치는 일반적인 안-텔러 이온에 해당하므로 안-텔러 효과가 일어날 가능성이 있다. 그러나 앞서 언급한 Robbins[20] 등의  $CuCr_2Se_4$  실험에서는  $T=100-300$  K



**Fig. 7.** (a) Total density of states (DOS) and (b) Site projected DOS of  $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ . Upper and lower panel of (b) correspond to DOS of majority and minority spin states. Solid, dotted, dashed, and dot-dashed lines denote DOS of Cr, Fe, Cu, and S, respectively.



**Fig. 8.** Schematic energy diagram of Jahn-Teller insulating  $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ .

범위에서 안-텔러 뒤틀림이 관측되지 않았는데, 이는 오비탈들의 축퇴, 갈라짐이 오비탈 비국재화 (delocalization)에 의해 제거된 것으로 이해되고 있으며  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ 의 경우에도 동일한 해석이 가능할 것이다. 또한  $t_{2g}$  오비탈에서의 안-텔러 효과는  $e_g$  오비탈에 비해 비교적 작은 것도 하나의 원인으로 생각할 수 있다. 그러나, 일반적으로 spinel에서의 안-텔러 효과는 저온에서 관측된 사실로 미루어 10 K 이하에서의 실험이 요구된다고 하겠다.

### V. $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (x=0.5)의 전자구조와 전도특성

$\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 의 전자구조 계산결과 기저상태로는 준강자성 반도체 (절연체)의 결과를 얻었다. 이 결과는 실험에서의 저온에서 저항특성(Fig. 1)과 일치한다. 그러나  $x=0.0$ 과는 다르게 저항특성에 있어서 금속성질을 나타내는 영역이 넓은 온도(180~360 K)에 걸쳐 나타나게 된다는 차이가 있다[14]. Fig. 7에서의 스핀분극된 상태밀도(b)를 보면, 페르미 준위 근처에서 상태밀도가 한방향의 스핀을 지니고 있음을 통해  $x=0.0$ 에서와 마찬가지로 위에서 언급했던 금속성질을 나타내는 온도 영역에서 전자전도시 절반금속의 성질을 갖게 됨을 예상할 수 있다.

자기모멘트의 계산결과(Table I)에 의해  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 는 정상 spinel 구조  $\text{Fe}_{0.5}^{2+}\text{Cu}_{0.5}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ 를 갖게 됨을 알 수 있는데, 이를 통해서 사면체 구조속의 전이금속 이온들은 각각  $d^6$ ,  $d^9$  전자배열을 가져 안-텔러 효과가 일어날 것이라 예측할 수 있다. 따라서  $x=0.0$ 에서와 비슷한  $x=0.5$ 의 저항특성을  $x=0.0$ 에서와 유사하게 이해하는 것은 합리적인 것이다. 또한 앞에서 지적했던  $x=0.5$ 에서 금속성의 저항특성을 나타내는 영역이  $x=0.0$ 에 비해 넓어진 것은  $x=1.0$ 에서와 유사하게 사면체 구조속의  $\text{Cu}^{2+}$ 로부터 생겨나는 전도 구멍의 전도에 의한 금속성 강화로 이해할 수 있을 것이다. Fig. 8은 이러한 전도 원리의 배경이 되는 안-텔러 절연체 일 경우의 도식이다. 그런데, 실험결과들 중에는  $x=0.5$  일때의 원자가가  $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ 와 같이 된다고 보고한 경우가 있다[24-26]. 그러나 이 경우는  $x=0.5$ 에서의 넓은 전도영역 분포의 설명이 어렵게 되는 단점이 있다. 따라서  $x=0.5$ 에서의 보다 자세한 실험이 요구된다고 하겠다.

## VI. 결 론

CMR 현상을 보이는 spinel 구조의 Cr-황화물  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ )에 대한 물성을 이해하기 위하여 제일원리 LMTO 방법을 이용한 전자구조 연구를 수행하였다. 우리는 전자구조 계산결과에 안-텔러 효과를 고려함으로써  $x=0.0, 0.5$ 의 경우에서의 저항특성을 정성적으로 설명할 수 있었다. 또한 전자구조계산을 통해서 세 경우 모두 전도영역에서는 절반금속의 성질을 갖게 됨을 알 수 있었으며, 이를 바탕으로 한 전도모델의 제시를 통하여 CMR과 절반금속의 상호연관성을 이해할 수 있었다.  $T_c$  이하의 온도에서  $x=0.0, 0.5$ 의 각 경우에 대한 전도특성의 구체적인 이론 연구와  $x=1.0$ 에서 CMR 현상 및 저온( $<100$  K)에서의 안-텔러 효과, 그리고 세가지 경우에서 절반금속성을 확인하는 실험은 매우 흥미로운 것으로 예상된다.

## 감사의 글

이 논문은 학술진흥재단 연구비 지원(1997-001-D 00139)과 일부 한국과학재단 목적기초 연구비 지원(96-0702-01-01-3)에 의한 결과입니다.

## 참 고 문 헌

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [2] von Helmolt, J. Wecker, B. Holzappel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [3] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993).
- [4] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, *Nature* **379**, 53 (1996).
- [5] M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez, W. J. Marshall, A. W. Sleight, and G. H. Kwei, *Science* **273**, 81 (1996).
- [6] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature* **386**, 156 (1997).
- [7] W. H. Bragg, *Phil. Magazine* **30**, 305 (1915).
- [8] S. Nishikawa, *Proceed. Math. Phys. Soc. Tokyo* **8**, 199 (1915).
- [9] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261 (1969).
- [10] Raul Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press (1994).
- [11] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **53**, 1146

- (1996).
- [12] S. J. Youn, B. I. Min, Phys. Rev. B **55**, 313 (1997).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B **55**, 313 (1997).
- [14] G. Haacke, L. C. Beegle, J. Appl. Phys. **39**, 656 (1968).
- [15] K. I. Kugel, D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**(4), 231 (1982).
- [16] M. R. Spender, A. H. Morrish, Solid. State. Comm. **11**, 1417 (1972).
- [17] J. D. Lee, B. I. Min, Phys. Rev. B. **55**, 12454 (1997).
- [18] A. Urishibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B. **51**, 14103 (1995).
- [19] J. B. Goodenough, Solid. State. Comm. **5**, 577 (1967).
- [20] M. Robbins, H. W. Lehmann, and J. G. White., J. Phys. Chem. Solids. **28**, 897 (1967).
- [21] F. K. Lotgering, Solid. State. Comm. **2**, 55 (1964).
- [22] N. M. Kovtun, N. P. Neiden, V. K. Prokopenko and A. A. Schemyakov, Sov. Phys. JETP. **50**, 207 (1979).
- [23] S. Juszcyk, M. Gogolowicz, J. Magn. Magn. Mater. **92**, 388 (1991).
- [24] F. K. Lotgering, R. P. Van Staple, G. H. A. M. Van Der Steen, and J. S. Van Wieringen, J. Phys. Chem. Solids. **30**, 799 (1969).
- [25] G. Yu. Babaev, A. G. Kocharov, Kh. Ptasevich, I. I. Yamzin, M. A. Vinnik, Yu. G. Saksonov, V. A. Alferov, I. V. Gordeev, and Yu. D. Tretyakov, Sov. Phys. Crystallogr. **20-3**, 336 (1975).
- [26] E. Riedel, R. Karl, and R. Rackwitz, J. Solid. State. Chem. **40**, 255 (1981).

## Electronic Structures of Colossal Magnetoresistive (CMR) $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ Spinels

M. S. Park, S. J. Youn and B. I. Min

*Department of Physics,*

*Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea*

(Received 11 April 1998, in final form 30 May 1998)

Recent discovery of colossal magnetoresistance (CMR) phenomena in perovskite manganese oxides has evoked great interest for its physical peculiarity and the possible industrial application. Besides manganese oxides, CMR phenomena is also observed in  $Tl_2Mn_2O_7$  with pyrochlore structure and in Cr-based chalcogenide with spinel structure. In this paper, we have studied electronic structures of Cr-based chalcogenide spinels  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  at  $x=0.0, 0.5, 1.0$  using the linearized muffin-tin orbital (LMTO) band method within the local density approximation (LDA). The characteristic resistivity for  $x=0.0, 0.5$  could be explained qualitatively in terms of the half-metallic electronic structure and the Jahn-Teller effect. Especially, the half-metallic nature appearing in the metallic temperature regime is well described by the proposed conduction model for  $x=0.0, 0.5, 1.0$ . We have suggested, based on the conduction model, that the CMR phenomena observed in these compounds are closely correlated with the obtained half-metallic electronic structure.