

Spinel 유화물 $Ni_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$)의 초거대자기저항(CMR)현상에 관한 연구

박재운*

인천대학교 재료공학과 인천광역시 남구 도화동 177, 402-749

(2001년 6월 4일 받음, 2001년 6월 20일 최종수정본 받음)

최근 망간산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ($Ln=La, Pr, Nd$ 등의 lanthanide; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ 등의 +2가 이온)는 초거대자기저항(CMR)특성으로 많은 연구그룹의 주목을 받고 있다. 그런데 chalcogenide spinels에서도 CMR특성이 관측되는 것으로 보고되고 있다. 본 논문에서는 chalcogenide $Ni_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 에서 Ni이온이 CMR 특성에 미치는 효과를 X선 회절 실험, 자기저항측정, 그리고 Mössbauer분광실험으로 조사하였다. 그 결과 Ni이온의 치환은 Jahn-Teller distortion을 심화시키고, 또한 T_c 값에 증가를 초래하여 CMR현상에 영향을 준다. T_c 부근에서 일어나는 CMR현상은 망간산화물에서의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이의 이중교환상호작용과는 다르게 동적 Jahn-Teller효과에 기인한 도체-반도체전이와 자기장하에서 절반 금속성의 에너지밴드구조를 갖는 시료의 스핀편향에 의한 전도현상 그리고 자기구역의 정렬에 의하여 발생하는 것으로 나타났다.

주제어 : 초거대 자기저항, 망간산화물, spinel 구조, chalcogenide

I. 서 론

최근 perovskite구조를 지닌 망간 산화물은 그것이 나타내는 초거대자기저항(Colossal Magneto-Resistance: 이하 CMR) 현상의 독특한 기본적 물성과 산업적 응용 가능성으로 많은 연구그룹의 연구대상이 되어오고 있다[1, 2]. 망간산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$ 등의 lanthanide; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ 등의 +2가 이온)는 자기장을 가하면서 온도를 낮추면 Curie온도(T_c)부근에서 상당한 정도로 음의 자기 저항값(Magneto-Resistance:이하 MR)을 나타내는 CMR현상이 일어나는 것으로 알려지고 있다[3, 4]. 또한 이들 망간산화물들은 저온에서는 전기적으로 도체이고 자기적으로는 강자성의 성질을 띠며, 고온에서는 절연체이며, 약한 상자성을 나타내는 것으로 밝혀졌다[5].

최근에는 망간산화물이 아닌 spinel구조 유화물 $FeCr_2S_4$ 와 $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$ 에서도 CMR현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다[6-10]. Ramirez의 보고에 따르면 CMR현상이 이웃한 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온사이의 이중교환 상호작용에 기인하는 perovskite구조 망간 산화물과 다르게 spinel구조 유화물은 Mn^{3+} , Mn^{4+} 와 같은 금속이온들의 heterovalency가 없으며, 유화물로서 산소와 Mn이온을 가지고 있지 않다. 그리고 결정구조가 spinel 입방정이다[7].

Spinel구조 유화물 $FeCr_2S_4$ 은 전기적으로 반도체의 온

도특성을 갖고 있으며, T_c 근처에서 도체-반도체 전이가 발생하는 것으로 알려지고 있다. 한편 자기적으로는 준강자성에서 상자성으로 온도증가와 함께 전이한다. 결정구조가 상온에서는 입방 spinel구조이나 T_c (=178 K) 이하에서는 온도 강하와 더불어 결정학적 distortion이 일어나 사중극자 분열값이 증가하는 것으로 알려지고 있다[11-13].

CMR효과의 $MR = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$ 값은 망간산화물의 경우 100 %의 값에 접근하는 경향을 보이고 있으나[5], 유화물의 경우[7]는 20 %의 비교적 작은 값을 나타낸다. 그러나 작은 MR값을 갖고 있을지라도 유화물은 온도 변화에 따른 다양한 전기 및 자기적 특성을 보여 주고 있으며 이제까지 자기저항분야로서는 연구가 활발하게 이루어지지 않아, CMR과 관련된 기본적 물성의 이해가 요청되고 있다. 더욱이 CMR현상의 이론적 주장들은 이중 교환상호작용, Jahn-Teller 효과에 의한 전자 phonon간의 상호작용[5, 6], 절반 금속성의 전도 관여[6], 그리고 삼중 교환 상호작용[10]등 다양한 학설이 주장되고 있다.

Chalcogen계열의 CMR특성 연구는 spinel구조를 갖는 $M_xCr_2S_4$ ($M = Cu, Mn, Cd, Fe$)들간의 치환으로 이루어진 화합물에 주로 이루어져오고 있다[5-8]. 그러나 $NiCr_2S_4$ 경우는 단사구조를 나타내며[14], Ni이온은 spinel구조에서는 B-site의 점유 선호도가 다른 전이금속 이온들과 비교하여 큰 것으로 알려지고 있다[15]. 그리고 많은 연구가 진행되고 있는 $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 에서는 Cu는 +1가 이고 Fe는 +3가의 전하값을 갖게 되는 것으로 알려지고 있는 반

*Tel: 032-770-8271, E-mail: pjy@incheon.ac.kr

면에 본 연구에서는 전하변동없이 Ni²⁺으로 Fe²⁺을 치환하는 것으로 단사구조 NiCr₂S₄을 spinel구조가 유지되는 범위 내에서 FeCr₂S₄에 치환시킬 때 Ni이온이 CMR 특성에 미치는 효과를 X선 회절 실험, 자기저항측정, 그리고 Mössbauer분광실험으로 알아보려고 한다.

II. 실험 방법

시료는 고상반응법으로 만들었다. 순도가 99.99 % 이상인 Ni, Fe, Cr 금속 분말을 750 °C의 수소 분위기에서 환원처리하여 산소와 수분을 제거 하였다. 준비된 금속분말들은 적정당량비로 혼합하여 마노에서 균질성이 확보 될 까지 갈아내었다. 혼합된 금속분말은 순도 99.9999 %의 S와 3:4의 당량비로 섞어 진공 봉입하여 소결 처리하였다. 소결은 폭발방지를 위하여 S의 녹는점 부근인 120 °C에서 6시간, 끓는점 부근 500 °C에서 12시간 유지시킨후 1000 °C에서 3일간 열처리한 후 금속 냉각하였다. 얻어진 시료는 균질성의 제고를 위하여 진공 중에서 3차에 걸친 소결을 실시하였다.

결정구조는 Rigaku사의 D/MAX 2200H X선 회절기를 이용하여 실온과 저온에서 측정하였다. 자기저항 실험은 2T의 자기장을 가할 수 있는 전자석을 이용하여 사단자법으로 실시하였다. Mössbauer분광실험은 Z80이 CPU로 내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계[16]를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였다. ⁵⁷Co의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위원 ⁵⁷Fe가 0.2 mg/cm²가 되도록 전체시료의 무게를 달아 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Ni_xFe_{1-x}Cr₂S₄(x = 0.05, 0.1, 0.2)의 결정구조는 X의 모든 영역에 걸쳐서 Fig. 1과 같이 전형적인 spinel구조를 갖는 것으로 나타났다. spinel구조는 입방성 O_h이며 단위 세포당 8개의 분자를 포함한다. Ni²⁺과 Fe²⁺ 이온은 S와 사면체 결합을 하고 있는 사면체자리(A-site)에, Cr³⁺ 이온은 6개의 S²⁻으로 둘러싸인 팔면체자리에 위치하는 것으로 알려졌다. 입방정의 면간 거리식을 이용하여 Miller지수 붙였고 격자상수값은 Nelson-Riley함수(cos²θ/sinθ + cos²θ/θ)를 θ = 90°에 외삽시켜서 최소제곱법으로 결정하였다. 상온에서 얻어진 격자상수값 a₀는 X = 0.05,

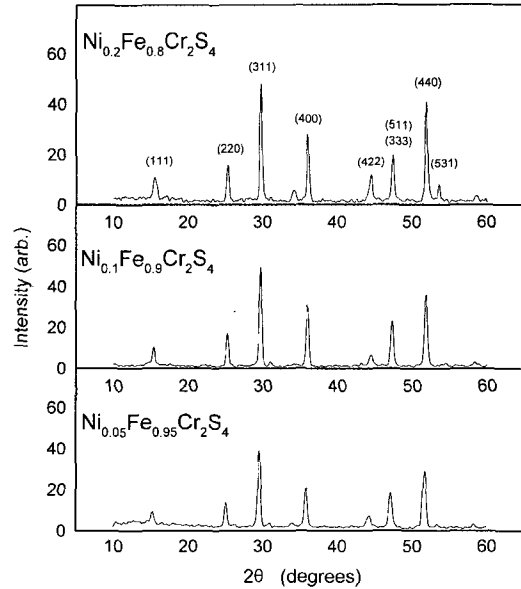


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Ni_xFe_{1-x}Cr₂S₄.

0.1, 0.2 각각에 대하여 9.993, 9.978, 9.969 Å으로 각각 나타났다. 이와 같은 Ni조성값의 증가에 대한 a₀ 값의 감소는 Ni²⁺의 크기가 0.83 Å으로 Fe²⁺의 크기 0.92 Å보다 작기 때문이며[15] 치환에 의해 양이온 크기가 감소하는 것에 기인된다.

한편 T_c 온도 이하인 79 K에서 X선 실험을 한 결과 결정구조는 상온에서의 X선 회절도와 같이 spinel구조가 유지되었고 정적 Jahn-Teller distortion에 의한 효과는 나타나지 않았다. 이것은 Spender의 결과[11]와 일치하는 것이다. 격자상수값은 X = 0.05, 0.1, 0.2 각각에 대하여 9.879, 9.854, 9.837 Å으로 온도효과에 의하여 상온값에 비교하여 조금 감소한 것이다. 불일치 인자값

$$R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}} \quad (1)$$

은 모든 회절도 분석에서 0.035 이하로 얻어졌다.

Fig. 2, 3, 4은 X = 0.05, 0.1, 0.2 각각에 대한 저항률(ρ)과 자기 저항값을 온도변화에 대하여 보여준다. 온도증가에 함께 ρ 값은 감소하여 160 K 부근까지 반도체의 특성을 나타내고, 160 K에서 T_c 사이에서는 도체의 거동을 보이고 있다가 그 이후에는 반도체의 특성을 보이는 것으로 나타났다. 외부 자기장을 2T로 가하면서 실시한 자기 저항값 측정에서 MR₂값은 보고된 M_xFe_{1-x}Cr₂S₄(M = Cu, Fe)의 연구결과[5-8]와 같이 T_c 부근에서 최대값을 갖는

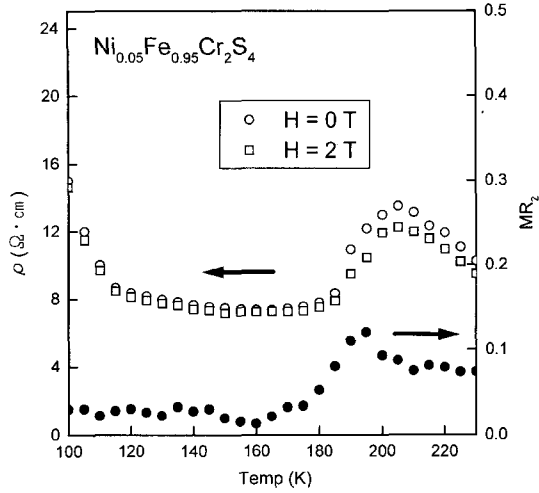


Fig. 2. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H=0, 2$, and magnetoresistance for $Ni_{0.05}Fe_{0.95}Cr_2S_4$.

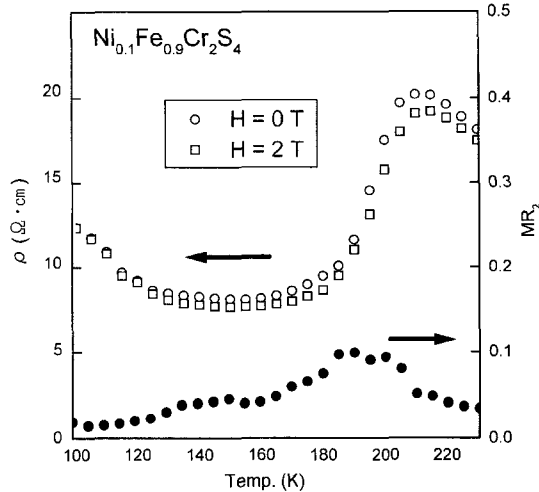


Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H=0, 2$, and magnetoresistance for $Ni_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$.

것으로 나타났다. 이와 같은 온도 T_c 전후로의 도체-반도체 전이는 Jahn-Teller 효과에 의한 작은 폴라론이 온도 증가와 함께 전도성이 도체에서 절연성으로 바뀌는 현상에 기인되는 것으로 볼 수 있다[6]. MR값은 $X=0.2$ 에서 20%로 구하여졌는데 100% 정도의 값을 보이는 일부 망간 산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ 보다는 비교적 적은 값이지만 자기 전이 온도 부근에서 일어나는 CMR 특성은 일치한다. 그리고 X 값의 증가에 대하여 T_c 값이 증가되는 것을 보여준다.

$Ni_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$ 의 Mössbauer 스펙트럼을 Fig 5에 나타내었다. T_c 이하의 저온에서 6개의 흡수선으로, T_c 이상의

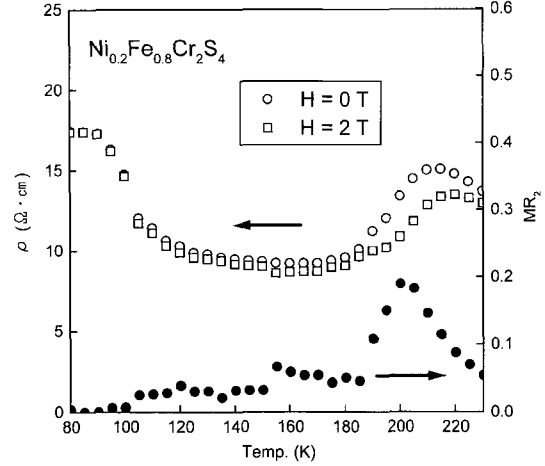


Fig. 4. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field $H=0, 2$, and magnetoresistance for $Ni_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$.

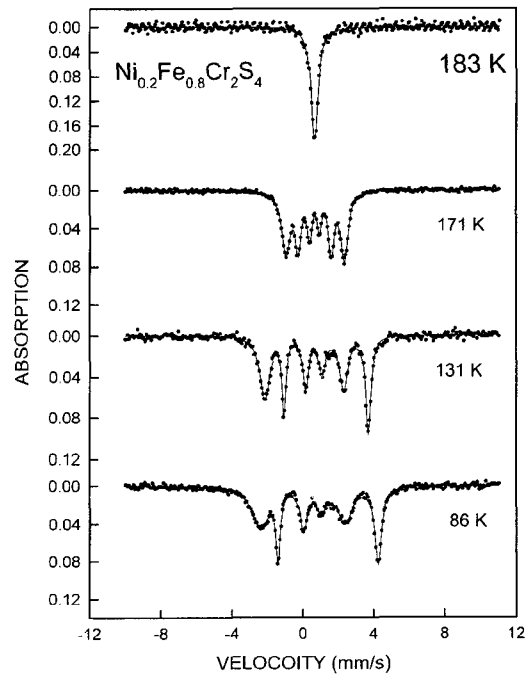


Fig. 5. Mössbauer spectra of $Ni_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$.

고온에서는 단일 흡수선으로 나타났는데, 이것을 Lorentzian 선형

$$Y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(X - V_i)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \quad (2)$$

을 이용하여 최소 제곱법으로 각 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 A_i , Γ_i , V_i 는 각각 흡수선의 면적, 선폭, 위치를 나

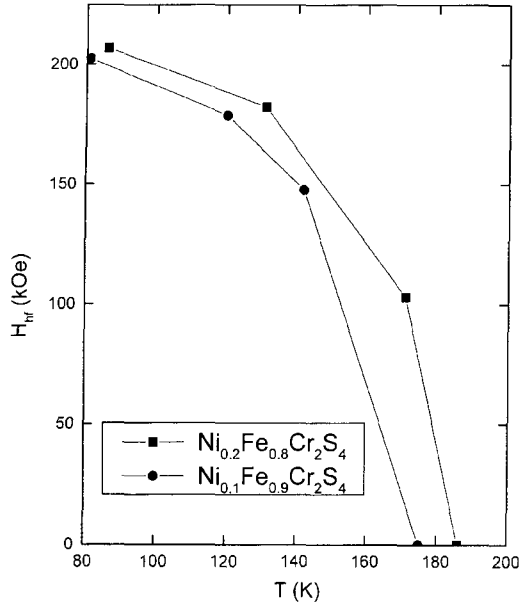


Fig. 6. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field for Ni_xFe_{1-x}Cr₂S₄.

타낸다. (2)식에서 최적의 A_i, Γ_i, V_i 값을 각각 얻어 초미세 자기장

$$H_{hf} = \frac{(V_6 - V_1) E}{(3g_1 + g_0)\mu_N C} \quad (3)$$

와 전기 4중극자 이동값

$$\Delta E_Q = (V_6 - V_5 + V_1 - V_2)/4 \quad (4)$$

을 구하였다. 그 결과를 Fig. 6, 7에 표시하였다.

Fig. 5, 6, 7에 나타난 바와 같이 초미세 자기장은 온도가 상승함에 따라서 크기가 줄어들어 T_c에서 0이 된다. 한편 전기 사중극자 이동값은 액체질소 온도에서 0.2-0.25 mm/sec의 값을 가지며, 초미세 자기장과 같이 온도 상승과 더불어 값이 감소하여 T_c 이상에서는 소멸된다. 이것은 T_c 이상에서 Fe 이온이 결정구조의 변형이 없는 사면체 자리를 차지하고 있음을 의미하는데, 그 이유는 사면체 자리의 국소적 대칭성은 입방성 T_d인데 반하여, 팔면체 자리의 점대칭성은 삼방정계(Trigonal) D_{3d}이기 때문이다. 그러므로 Fe이온이 팔면체 자리에 위치한다면 전기 사중극자의 분열이 나타나야 한다. 그런데 온도 하강과 더불어 T_c 이하에서 전기 사중극자의 값이 존재하며 그 크기가 증가한다. 이것은 Fe이온이 팔면체 자리에 위치하기 때문이 아니라 결정구조적 변형이나 자기적으로 유도된

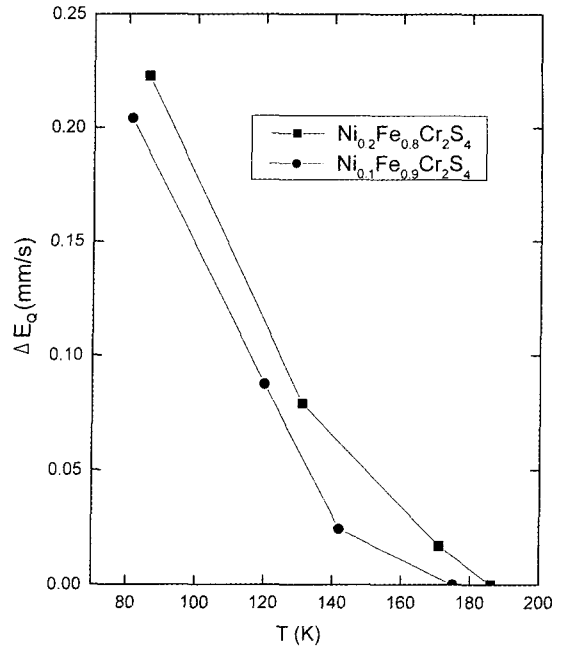


Fig. 7. Temperature dependence of the quadrupole shift for Ni_xFe_{1-x}Cr₂S₄.

전기장 기울기가 존재하기 때문이다. 더욱이 이 현상은 Ni 이온이 증가함에 따라서 더욱 큰 전기 사중극자의 증가로 나타나는데, 그 원인은 다음과 같이 설명 될 수 있다.

사면체 자리에 Fe²⁺은 ⁵D의 기저상태에 있는데 입방성 결정장에 의하여 ⁵T와 ⁵E로 분열된다. 이 때 기저상태 ⁵E는 아직도 축퇴되어 불안정한 상태로서 이 축퇴를 없애는 Jahn-Teller distortion이 일어날 수 있다. 그러나 저온에서의 X선 회절 실험에서는 Jahn-Teller distortion이 나타나지 않고 있다. 이것은 정적 Jahn-Teller distortion이 존재하지 않음을 뜻한다. 그러나 distortion이 동등한 결정축선 상에서 일어난다면 동적 Jahn-Teller distortion에 의한 전기 사중극자값이 존재할 수 있으며 이와 같은 동적 Jahn-Teller distortion에 의하여 Mössbauer 스펙트럼상에는 전기 사중극자와 함께 relaxation 효과가 나타나게 된다.

T_c 이하에서 온도가 감소함에 따라 그리고 X값이 커짐에 따라 흡수선의 제 1선과 제 6선의 선폭이 이상 증가하고 비대칭의 정도가 커진다. 이것은 Jahn-Teller효과에 의한 relaxation 현상에 원인이 있는 것으로 Ni이온의 농도가 커짐에 따라 relaxation주파수의 감소를 가져와 스펙트럼의 비대칭의 정도를 심화시키는 것으로 생각된다[17]. 선폭의 비대칭정도를 나타내는 것을 Γ(1)-Γ(6) 값을 Fig. 8에 나타내었다. 온도가 감소함에 따라서 비대칭정도는 증

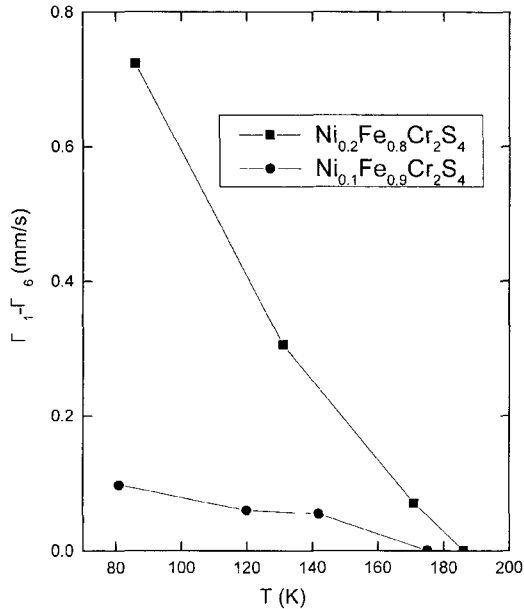


Fig. 8. Temperature dependence of the difference in linewidths between the first and sixth lines for Mössbauer spectra of $Ni_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 저온에서 relaxation이 더 천천히 일어나고 있음을 말해준다.

Fig. 8에서 선폭의 비대칭크기 변화는 X선 측정에서 격자상수값의 변화와 비교되는 결과인데, 결정의 단위세포 크기가 줄어들면서 사면체 자리 Fe^{2+} 의 Jahn-Teller distortion이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Ni 농도의 증가에 대하여 T_c 의 증가는 역시 a_c 값, $\Gamma(1) - \Gamma(6)$ 값의 변화와 잘 비교되는데, Goodenough가 주장한 것[18]과 같이, Ni이온의 d배도가 주위의 ligand S와의 중첩이 증가하여 Fe-S 중첩보다 더 강한 중첩을 하게 된다. 따라서 Ni-S-Cr의 초교환 상호작용이 Fe-S-Cr 초교환 상호작용보다 더 강하여 T_c 의 증가를 가져온다. 이성질체 이동값의 분석결과는 $x = 0.2$ 의 경우 금속철에 대하여 약 0.66 mm/sec의 값을 갖고 있는 것으로 나타났다. 이는 철이 Fe^{3+} 의 high-spin인 경우나 강한 공유결합 상태의 Fe^{2+} 에 해당하는 범위이다[17]. 그러나 앞에서의 초미세 자기장값으로 미루어 보아 Fe^{2+} 의 high-spin 상태임이 분명하다.

결론적으로 chalcogenide spinels $Ni_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ 에서는 Ni이온의 치환은 Jahn-Teller distortion을 심화시키고, 또

한 T_c 값에 증가를 초래하여 CMR현상에 영향을 미친다. T_c 부근에서 일어나는 CMR현상은 망간산화물에서의 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이의 이중교환상호작용과 다르게 동적 Jahn-Teller효과에 기인한 도체-반도체 전이와 자기장하에서 절반 금속성의 에너지밴드구조를 갖는 시료의 스핀편향에 의한 전도현상 그리고 자기구역의 정렬에 의하여 발생되는 것으로 볼 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1999년 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었음(KRF-99-041-E00520).

참고 문헌

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71**, 2331(1993).
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **71**, 1990(1993).
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science **264**, 413(1994).
- [4] Y. Tokura, A. urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3931(1994).
- [5] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, And M. Hervieu, Chem. Mater. **10**, 2641(1998).
- [6] 박민식, 윤석주, 민병일, J. Kor. Mag. Soc, **8**, 111(1998).
- [7] A. P. Ramirez, R. J. Caba, and J. Krajewski, Nature. **386**, 156(1997).
- [8] 김삼진, 박승일, 김철성, 새물리 **41**, 385(2000).
- [9] V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, M. Neumann, Solid State Comm. **114**, 149(2000)
- [10] H. M. Palmer, C. Greaves, J. Mater. Chem. **9**, 637(1999)
- [11] M. R. Spender and A. H. Morrish, Can. J. Phys. **49**, 2659 (1971).
- [12] M. Eibshutz, S. Shtrikman, and V. Tenenbaum, Phys. Letter **A24**, 256(1967).
- [13] G. R. Hoy and K. P. Singh, Phys. Rev. **112**, 514(1968).
- [14] F. Jellineck, Acta Cryst. **10**, 620(1957).
- [15] O. Muller and R. Hoy, The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York, (1974).
- [16] J. Y. Park, Res. Reports **11** (Univ. of Incheon), 401 (1996).
- [17] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사, (1983), pp. 103.
- [18] J. B. Goodenough, Proceeding of the Winter School in Solid State Chemistry, Plenum, New York (1971).

Colossal Magnetoresistance in Chalcogenide Spinels $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Jae Yun Park*

Depart. of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received 4 June, 2001, in final form 20 June, 2001)

Recently many studies on manganese oxides $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ lanthanide; $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb} +2$ ions) reported CMR properties. CMR have been also found in chalcogenide spinels. We have investigated that Ni ion substitutions for Fe ion have effects on CMR properties in chalcogenide spinels $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. It was found that with increasing Ni concentration Jahn-Teller distortion was strengthened and Curie temperature T_c was increased. CMR properties could be explained with Jahn-Teller effect, half-metallic electronic structure, and the alignment of magnetic domain due to the strong magnetic field, which is different in that double exchange interactions dominate CMR properties in manganese oxides.

Key words : CMR, manganese oxides, spinel, chalcogenide