

Cu_{0.1}Fe_{0.9}Cr₂S₄의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

손배순 · 김삼진 · 김철성*

국민대학교, 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2004년 2월 2일 받음, 2004년 2월 12일 최종수정본 받음)

Cu_{0.1}Fe_{0.9}Cr₂S₄에 대하여 x-선 회절기(XRD), 진동 시료 자화를 측정기(VSM), Mössbauer 분광기, 자기저항(Magnetoresistance; MR)법을 이용하여 시료의 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. 결정구조는 cubic spinel 구조이며, 격자 상수는 $a_0 = 9.9880 \text{ \AA}$ 이었다. 자기저항(MR) 실험 결과 110 K 이하에서는 반도체적 거동을, 100 K 이상에서는 도체적인 거동을 보인다. VSM 실험결과 100 Oe 인가 자장 하에서 zero-field-cooling(ZFC)와 field-cooling(FC) 사이에 커다란 비가역적 침점 형태가 관측되었다. 5 kOe 인가 자장 하에서 포화자화값이 온도 상승과 더불어 110 K까지 증가되는 현상이 관측되었다. 15 K~300 K의 온도 범위에 걸쳐서 Mössbauer 스펙트럼을 분석한 결과 전기사중극자 분열치가 Néel 온도 이하에서 나타나기 시작하여 온도가 하강하면서 점차 증가하고 공명선의 선폴이 비대칭적으로 굽어짐을 볼 수 있었다. 이것은 동적 Jahn-Teller 뒤틀림이 일어나고 있는 것으로 해석된다. Fe 이온의 전하상태는 +2이며, 초미세 자기장은 온도가 상승함에 따라 극저온에서 100 K 부근까지 증가하다가 감소하는 현상이 나타났다. 이것은 반대방향의 orbital current field(H_L)와 Fermi contact field(H_C) 사이의 상쇄효과로 해석된다.

주제어 : Mössbauer spectroscopy, Sulphur spinel, Magnetoresistance

I. 서 론

최근 초거대 자기저항 연구(Colossal Magnetoresistance: CMR)는 La_{1-x}M_xMnO₃(M=Ca, Sr, or Ba)의 페로스카이트 구조뿐만 아니라 유화물 스피넬 (Chalcogenide Spinel)인 FeCr₂S₄에서도 나타나는 것으로 알려지고 있다[1, 2]. 현재 자기저항 현상은 산업적 이용가능성이 높아 응용성에 관한 연구 뿐 만 아니라 MR 현상의 본질적인 근원에 대한 연구가 대단히 활발하다. 이미 Mn 산화물 페로스카이트 구조의 경우 많은 연구가 활발히 진행되고 있으나 유화물 구조의 경우 자기저항과 연관되어 연구된 연구결과는 그리 많지 않다. 유화물 구조에서 일어나는 자기저항 현상은 초거대자기저항이라고 보기에는 좀 작은 값이다. 그러나 자기저항 효과는 Mn 산화물보다는 작지만, 최근의 자기저항 현상의 원인에 대한 활발한 연구와 함께 이 계통 물질의 자기저항 연구도 관심을 받고 있다. 특히 유화물 구조의 경우 La-Ca- Mn-O 계에서 서로 상이한 Mn⁺³, Mn⁺⁴ 이온간의 전자의 hopping에 기인하는 이중교환 상호작용과는 다르다. 최근에는 유화물 구조의 자기저항을 절반금속의 성질로 이해하려는 연구가 있었다[3]. 최근에는 Cr이 포함된 유화물 스피넬에서 매우 커다란 자기저항 효과와 상온 이상에서의 큐리온도가 보고되어 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 Cu_{0.1}Fe_{0.9}Cr₂S₄를 제조하여 결정학적 및 자기적 성질을 연구하고 자기저항을 조사하였다.

Mössbauer 분광법은 현재에 알려진 이온의 전하상태를 규명하는 가장 우수한 연구 중의 하나이기에 이온의 전하상태를 결정하여 전도현상을 연구하는 것은 흥미 있는 연구 분야이다. 본 연구에서는 Mössbauer 분광법을 이용하여 이온의 전하상태와 초미세자기장, 전기사중극자 분열치의 온도 의존성을 연구하였다. 또한 현재의 초거대 자기저항 효과가 상업적 이용이 되기 위하여 자기저항효과가 나타나는 온도를 상온 근방으로 높여야하기 때문에 본 연구에서는 Fe 자리에 Cu를 치환하여 온도, 최대 자기저항 효과를 나타내는 온도의 증가 여부를 함께 살펴보고자 한다.

II. 실험 방법

99.9999%의 S를 석영관의 바닥에 넣고, 99.995%이상의 시약 Cu, Fe, Cr을 정확한 당량비로 마노에 섞어 2시간 갈아 넣은 후 10⁻⁶ Torr의 진공에서 봉입하였다. 봉입한 시료는 120 °C에서 5시간, 350 °C에서 10시간, 480 °C에서 24시간, 1000 °C에서 72 시간 유지 후, 2일에 걸쳐 서냉하여 1차 열처리를 하였다. 이와 같이 얻은 시료는 균질성의 재고를 위하여 마노에서 곱게 갈아 수압기를 써서 pellet으로 만들어 석영관 내에 진공 봉입한 후 2차 열처리를 하였다.

열처리시 급속한 온도 상승은 유황의 증기압 상승을 가져와 석영관이 폭발할 수 있으므로 서서히 온도를 증가시켰다.

시료의 결정구조를 확인하기 위해 CuK α 선을 사용하는 Philips사 x-선 회절기를 이용하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형[4] Mössbauer분광기로 취하였으며, 선

*Tel: (02) 910-4752, E-mail : cskim@phys.kookmin.ac.kr

원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 실온상태의 30 mCi의 ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 ^{57}Fe 의 밀도가 0.214 mg/cm^2 이 되도록 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1 인치이고 두께가 0.005인치인 Be판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온실험을 위해서 APD CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 사용하였고, 시료의 열 전달을 위해 냉매로 He 가스를 순환시켰으며 1 psi 압력을 유지하도록 하였다. 온도측정은 온도조절기(Lake Shore 사 DRC-91C형)를 이용하여 0.05 K의 온도 오차 정밀도와 10^{-6} Torr 이상의 진공도를 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 10 kOe의 범위내의 외부자장이 조절 가능하였다. 자기저항 실험은 van der pauw 방법으로 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 분말 시료의 x-ray 회절도이다. 이것은 이미 밝혀진 전형적인 FeCr_2S_4 에 대한 스피넬구조의 회절도와 잘 일치한다. 보다 정밀한 시료의 결정구조, 양이온 분포, 점유도, 및 음이온 위치를 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의한 정련을 수행하였다. 분석시 Fullprof 프로그램을 이용하였다. 최종적으로 결정된 격자상수 및 이온간의 거리를 Table I에 제시하였다. 격자상수는 $a_0 = 9.9880 \text{ \AA}$, 음이온 위치 파라미터 $u = 0.7413$ 이었으며, 신뢰도를 나타내는 Bragg 인자 R_B , R_F 은 각각 4.28, 4.16 %였다.

Fig. 1을 분석한 결과 본 연구에서 얻어진 x선 회절선은 스피넬 구조 이외의 어떠한 회절선도 보이지 않으며 정련의 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 일치함을 보이고 있다.

Fig. 2는 진동시료 자기화 측정기(VSM)를 이용한 자기화 실험의 결과를 나타낸다. 먼저 자기장을 인가하지 않고 시료를 저온까지 온도를 내린 후 100 Oe 및 5 kOe의 자장 하에서

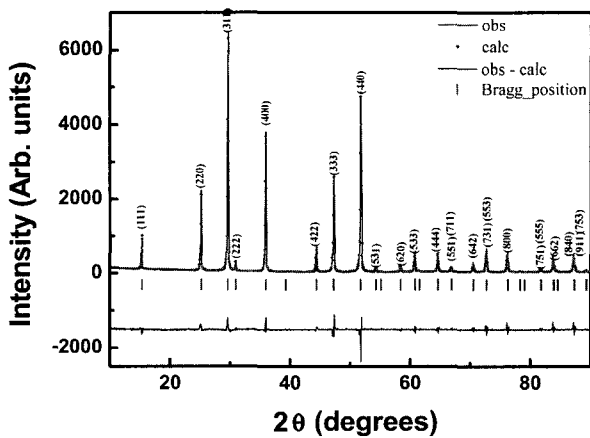


Fig. 1. Refined x-ray diffraction patterns of the $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at the room temperature.

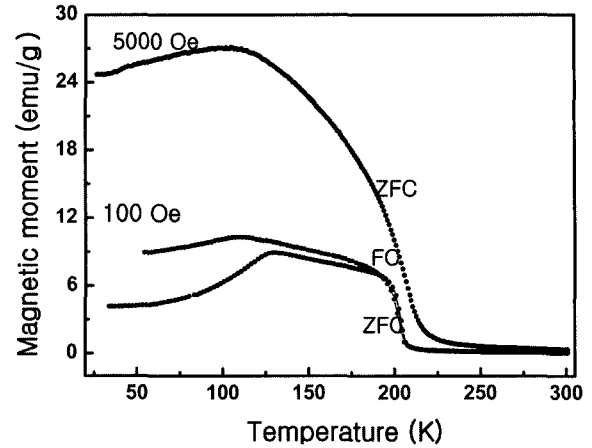


Fig. 2. Variation magnetic moment of $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ with temperature.

온도를 올리며 자화를 측정하는 것이 그림의 ZFC(zero field cooling)의 데이터이고, 100 Oe의 외부자기장 하에서 온도를 내리며 측정하는 데이터가 FC(field cooling)의 데이터이다. 자기 이력곡선의 실험으로부터 5 kOe 이내에서 포화됨을 확인할 수 있었다. 따라서 5 kOe 하에서 실험한 자기화곡선은 포화된 자기화의 온도 의존성을 나타낸다. 30 K에서의 포화 자기화 값은 24.9 emu/g 으로 나타났다. 강자성체에서 상자성체로 전이하는 온도는 자기화 값을 온도로 미분하여 자기화 값이 가장 급격히 감소하는 Néel 온도 $T_N = 202 \text{ K}$ 로 결정하였다. Fig. 2의 Néel 온도 근방에서의 상전이는 ZFC와 FC의 상전이가 발생하는 온도가 일치하는 것으로 보아 잠열의 효과가 없는 2차 상전이에 의한 효과라고 해석되어진다. 그러나 온도를 하강할 때 180 K 이하에서는 ZFC와 FC의 gap이 점점 증가됨을 알 수 있다. 이로부터 저자장 영역에서의 자기화 값은 온도에 의한 이력이 크게 발생하며, 자화 메커니즘도 다르므로 해석된다. 한편 ZFC curve에서 보이는 130 K 근방에서의 첨점 형태의 특이현상은 인가 자장을 증가시키에 따라 저온 영역으로 이동하여 가면서 소멸되어지는 모습을 보이고 있다. 이렇게 하여 5 kOe의 인가 자장 하에서는 위로 볼록한 형태를 띠게 되고 전이 온도 구간도 넓게 분포된다. 이는 저자장 하에서는 임계적으로 보이던 영역이 강한 자기장으로 인해서 유도 자기모멘트를 발생하고 이 영역이 넓게 분포된 것으로 이해된다. 한편 5 kOe 인가 자장 하에서는 온도 상승과 더불어 자기모멘트 값이 증가하다 110 K 근방에서 최고치를 형성한 후 다시 감소하는 특성을 보이고 있다. 이에 대한 해석은 본 연구의 초미세 자기장의 온도 의존성과 병행하여 해석할 수 있다.

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 저항의 온도 의존성 및 자기 저항 값의 field 의존성을 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라 100 K 이하에서는 반도체적인 거동을, 100 K 이상 영역에

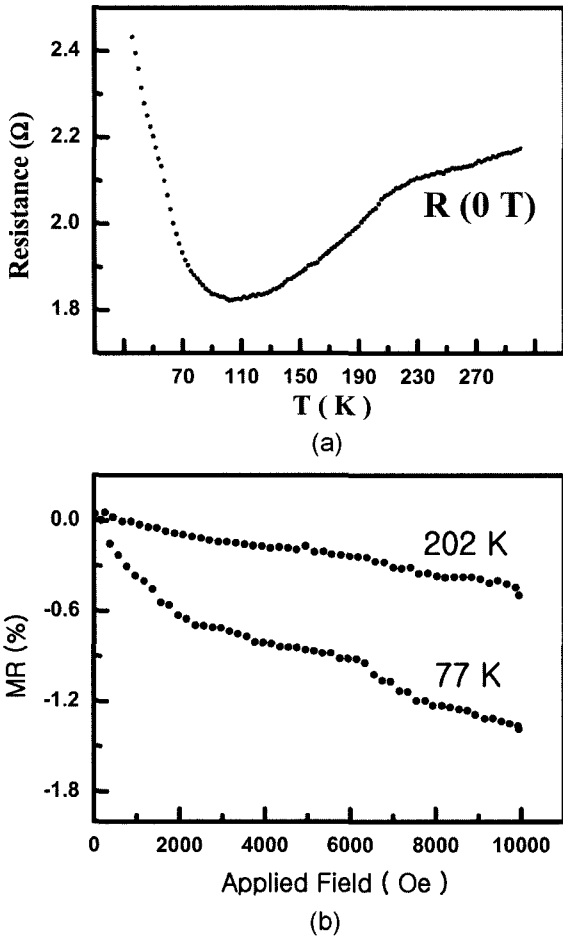


Fig. 3. (a) Variation of resistance of $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ with temperature, (b) Variation of MR ratio of $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ with external field.

서는 도체적인 거동을 나타낸다. 도체적인 영역 구간에서 100 K부터 210 K 구간까지 급격한 저항의 증가를 보인 반면 그 이후에는 서서히 증가되는 형태를 보인다. 일반적으로 많이 알려진 La-(Ca,Sr)-Mn-O에서 큐리온도 근방에서 도체-부도체 전이가 일어나는데 반하여 이 물질의 경우에는 도체-도체의 전이 형태를 보이는 것이 특이한 점이라 하겠다. 따라서 La-(Ca,Sr)-Mn-O에서 나타나는 큐리 온도 근방의 자기저항 효과와 또 다른 형태의 자기 저항효과가 존재함을 제시하고 있다.

Fig. 3(b)에서 보듯이 외부 자장을 인가해주고 저항을 측정 한 결과 자기저항 값이 감소함을 알 수 있었다. 1T를 인가한 자장 하에서 77 K, 202 K에서의 자기저항 값은 각각 1.6 %, 0.5 %로 나타나고 있다.

시료의 미세적인 자기적 특성 연구를 위하여 Mössbauer 분광실험을 15 K부터 상온구간에 걸쳐 수행하였다. Fig. 4는 여러 온도의 Mössbauer 스펙트럼 중 대표적인 몇 가지이다. 스펙트럼에서 보듯이 Néel온도($T_N = 202$ K) 아래에서는(100 K 이상) 자연 철과 같은 6개의 공명선이 나타나고 있으나 온도

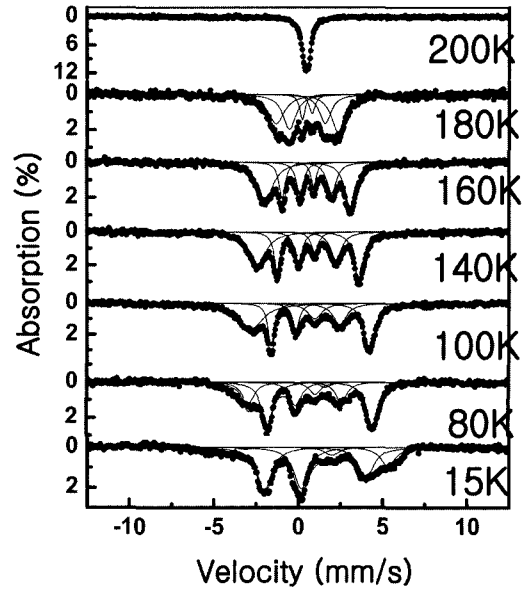


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at various temperatures.

가 더 내려가면서(100 K 이하) 전기사중극자 분열로 인하여 좌우 대칭성이 완전히 무너지기 시작하면서 80 K 근방에서는 1, 2번째의 공명선이 한쪽으로 모아지게 되었다. 60 K 이하에서는 각 선의 세기와 위치가 매우 심한 변화를 보이면서 일반적인 자연 철의 6개선 모양은 없어지고 8개의 공명선이 임의의 위치에서 중첩된 모습을 하고 있다.

이에 대한 분석을 위하여 전기사중극자 상호작용을 섭동항으로 두지 않고 전기사중극자 상호작용과 자기이중극자 상호작용의 세기를 동시에 고려한 분석법을 이용하였다[5]. 여기에서 분석 시 고려한 변수는 전기장 기울기 텐서의 주축에 대한 초미세자기장의 방향이 이루는 극좌표각 θ , φ 와 전기장 기울기텐서의 비대칭매개변수 η 와 자기이중극자 상호작용에 대한 전기사중극자 상호작용의 비 R에 대하여 Hamiltonian의 고유방정식을 계산하여 분석하였다. 여기서 R은 다음의 식으로 정의된다.

$$\left| \frac{e^2 q Q}{2} \right| = R g_1 \mu_n H_{hf} \quad (1)$$

이렇게 하여 얻어진 초미세자기장 H_{hf} , 전기사중극자 분열치 E_Q , 이성질체 이동치 δ 와 분석변수 θ , φ , η , R을 계산하여 Table II에 제시하였다.

Fig. 5는 초미세자기장과 전기사중극자 분열치의 온도의존성에 대한 그림이다. Fig. 5에서의 초미세 자기장의 크기는 보통의 자성물질에서 흔히 볼 수 있는 0 K 근방에서 최대치가 되고 온도증가와 더불어 계속 감소하여 큐리온도에서 영이 되는 의존성과는 전혀 다른 현상이 관측되었다. 이 현상을 설명하면 다음과 같다. 원자핵에 발생하는 초미세 자기장

Table I. Refinement x-ray diffraction parameters of $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Parameters	a_0 (Å)	u (S)	d_{Fe-S} (Å)	d_{Cu-S} (Å)	d_{Cr-S} (Å)	R_B (%)	R_F (%)
	9.9880	0.7413	2.3118	2.3118	2.4139	4.28	4.16

Table II. Mössbauer parameters of $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at 15 K

Parameters	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	θ (°)	φ (°)	η	R
	157	2.23	0.82	29	0	0.8	2.1

H_{hf} 는

$$H_{hf} = H_{orb} + H_{dip} + H_c \quad (2)$$

의 세 가지 성분으로 구성된다. 여기서 H_{orb} 은 orbital current 로 인한 자기장이며 H_{dip} 은 dipole field를, H_c 은 Fermi 접 축 상호작용을 나타내며 s 전자의 경우에만 존재한다. H_c 값은 음의 부호이고 $H_{orb} + H_{dip}$ 은 양의 값을 취하는 것으로 알려져 있으며 온도 상승과 더불어 음의 값 H_c 를 상쇄하는 비율이 일정하지 않기 때문에 그림 5와 같은 온도의존성이 나타난다[6]. 한편 15 K, 80 K에서의 초미세 자기장은 각각 158 kOe, 220 kOe의 값을 나타내며 이는 전형적인 Fe^{2+} 의 전하 상태에 해당하는 값이다.

Fig. 5에서 전기사중극자 분열치는 15 K에서 2.2 mm/s로 온도가 증가함에 따라 매우 급격히 감소하는 모습이다. 이에 대한 이유는 다음과 같다. 저온에서의 커다란 전기사중극자 분열치는 Fe^{2+} 이온의 기저상태 5D 가 입방성 결정장에 의해 5T 와 5E 로 갈라지지만 아직도 축퇴되어 있기 때문에 이 축퇴를 없애기 위하여 Jahn-Teller 일그러짐이 일어나기 때문인 것으로 해석된다. 이는 결정구조가 cubic일 경우 동적 Jahn-Teller 일그러짐이 일어나야 하는 것에 대한 증거가 된다[7-

10]. 이는 Fig. 4에 나타난 저온 영역에서의 Mössbauer 공명 흡수선의 비대칭적인 선평과도 일치한다.

Fig. 6은 전기사중극자 상호작용에 대한 자기이중극자 상호작용의 비의 온도의존성에 대한 그림이다. 15 K부터 100 K까지 급격히 감소하다 100 K를 넘어가면 서서히 감소해간다. 이는 앞서 언급한 자기저항의 반도체적 성질에서 도체적 성질로 변화는 전이온도와 거의 일치하는 경향을 나타낸다.

결론적으로 $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 에 대하여 Rietveld 정련법을 이용한 결정구조를 분석하였고, 자기적 성질을 연구하기 위해 VSM, Mössbauer 실험을 수행하였다. x선 분석 결과, 정상 스피넬의 $Fd3m$ 구조임을 밝혀냈다. VSM 분석 결과, Néel 온도 부근에서 2차 상전이와 동반되며 저자장(100 Oe)하에서 첨점형태의 특이사항이 관측되었다. 또한 5 kOe의 인가 자장 하에서 자기화의 온도의존성은 Mössbauer 스펙트럼의 분석결과와 일치함을 밝혀냈다. Mössbauer 스펙트럼 분석 결과 전기사중극자 분열치의 온도의존성은 동적 Jahn-Teller 효과로 이해할 수 있었으며 철 이온의 전하상태는 +2가로 존재함을 알 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 초미세자기장은 핵 자기장에 기여하는 H_c 와 $H_{orb}+H_{dip}$ 의 온도 의존성이 다른 것

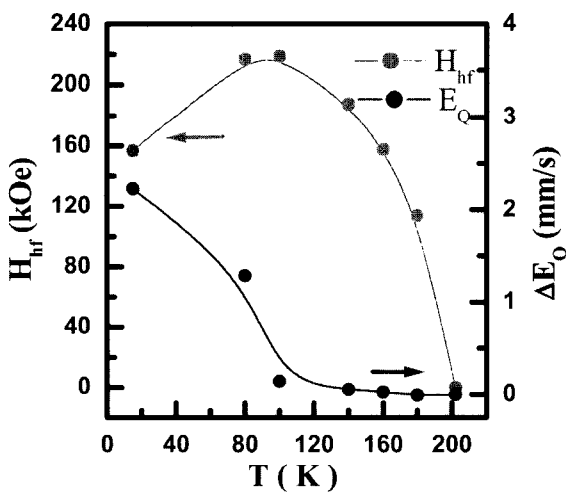


Fig. 5. Quadrupole splitting and magnetic hyperfine field for $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ at various temperatures.

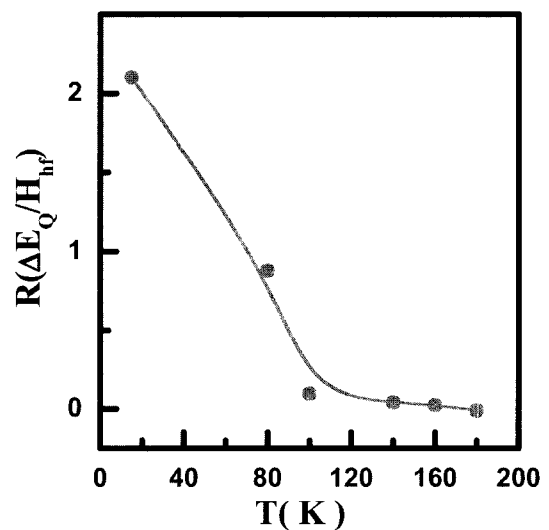


Fig. 6. The ratio of the quadrupole splitting to the magnetic hyperfine fields of $\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

으로 설명되어 질 수 있었다. 저온영역에서의 전도 전자에 참여하는 철 이온의 전하상태는 Fe^{+2} 의 전도전자에 의한 것이며 이는 La-Ca-Mn-O 계열의 이중교환 상호작용과는 다른 준강자성-상자성 전이에 의한 효과라고 결론지어진다.

감사의 글

본 연구는 KOSEF (R02-2003-000-10046-0)지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature*, **386**, 156 (1997).

[2] Z. Chen, S. Tan, Z. Yang, and Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 11172(1999).
 [3] M. S. Park, S. K. Kwon, S. J. Youn, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **59**, 10018(1999).
 [4] C. S. Kim, S. W. Lee, S. I. Park, J. Y. Park and Y. J. Oh, *J. Appl. Phys.* **79**, 5428(1996).
 [5] R. C. Romeijn, *Phillips Res. Rep.* **8**, 321(1953).
 [6] H. N. Ok, K. S. Baek, and C. S. Kim, *Phys. Rev. B* **26**, 4436 (1982).
 [7] M. R. Spender and A. H. Morrish, *Canadian J. Phys.* **50**, 1125 (1972).
 [8] L. F. Feiner, *J. Phys. C* **16**, 1515(1982).
 [9] C. S. Kim, M. Y. Ha, H. M. Ko, Y. J. Oh, H. S. Lee, S. Y. Lee, J. C. Sur, J. Y. Park, *J. Appl. Phys.* **75**, 6078(1994).
 [10] C. S. Kim, I. B. Shim, M. Y. Ha, H. Choi, J. C. Sur, *J. Kor. Phys. Soc.* **23**, 166(1990).

Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Bae Soon Son, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim*

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 2 February 2004, in final form 12 February 2004)

$\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ has been studied with Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction, vibrating sample magnetometer (VSM), and magnetoresistance (MR) measurement. The crystal structure was determined to be a cubic spinel with lattice parameter $a_0 = 9.988 \text{ \AA}$. The MR measurements show a semiconductor behavior below 110 K and metal behaved above 100 K. The temperature dependence of magnetization of $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ was reported. In addition to a large irreversibility between the zero-field-cooling (ZFC) and the field-cooling (FC) magnetization at applied field $H=100 \text{ Oe}$, a cusp-like anomaly was observed in both the FC and ZFC curves. It shifted toward the lower temperature region with increasing magnetic field, and then showed convex type maximum at 110 K, under the applied field of 5 kOe. The Mössbauer spectra were measured from 15 K to room temperature. The asymmetric line broadening was observed for the sample $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$, and it was considered to be dynamic Jahn-Teller relaxation. The charge state of Fe ions was ferrous in character. The unusual reduction of magnetic hyperfine field below 110 K was interpreted in terms of cancellation effect between the mutually opposite orbital current field (H_L) and Fermi contact field (H_C).

Key words: Mössbauer spectroscopy, Sulphur spinel, Magnetoresistance