≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 15, Number 2, April 2005

Spinel계 유화물 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$의 CMR 특성과 자기적 성질

박재윤*
인천대학교 신소재공학과 인천광역시 남구 도화동 177

박용환
영동대학교 특수초등교육과 충북 영동군 영동읍 설계리 산12-1

김광주
건국대학교 물리학과 서울 광진구 화양동 1

(2005년 2월 22일 받음, 2005년 3월 2일 최종수정본 받음)

Spinel계 유화물 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$(x=0.05, 0.1, 0.2)에 대하여 X-선 회절법, 자기저항측정, Mössbauer 분광법을 이용하여 CMR 특성과 자기적 성질을 연구하였다. 결정구조는 상온에서 입방정으로 정상 spinel 구조을 갖는 것으로 나타났다. 자기저항 실험결과 160 K 부근 이하에서는 반도체적 전기전도 특성을 보이며, Curie 온도부근에서 최대자기저항 온도가 나타났다. Zn 조성값이 증가함에 따라 Jahn-Teller 효과에 의한 완화 현상이 증가되었으며, 전기 사중극자 이동값 역시 증가되고, 초미세 자기장값은 감소하였다. CMR 특성은 heterovalency에 의한 이중교환 상호작용이나, Fe^{2+}와 Cr^{3+} 그리고 Fe^{3+} 사이의 삼중교환 상호작용과는 다른 동적 Jahn-Teller 효과에 의한 도체-반도체전이와 절반 금속성 에너지 밴드구조에서 스핀전자 전이에 의하여 발생 되는 것으로 예측된다.

주제어 : 초거대 자기저항, 망간산화물, spinel 구조 유화물, Jahn-Teller 효과, Mössbauer

I. 서 론

지난 수십년 동안 망간 산화물 $LaMnO_3$는 그것의 독특한 전기전도 현상과 자기적 특성으로 많은 연구의 대상이 되어 왔다[1, 2]. 더욱이 1993년에 von Helmolt가 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 박막에서 초거대자기저항(colossal Magneto-Resistance: 이하 CMR)현상을 발견한 이래로 독특한 기본적 물성 관한 많은 이론과 실험의 연구 결과가 발표 되어오고 있다[3, 4].

망간산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$(Ln=La, Pr, Nd 등의 lanthannide; A=Ca, Sr, Ba, Pb 등의 +2가 이온)는 자기장을 가하면서 온도를 낮추면 Curie 온도(T_c)부근에서 상당한 정도로 음의 자기 저항값(Magneto-Resistance: 이하 *MR*)을 나타내는 CMR 현상이 일어나는 것으로 알려지고 있다[5, 6]. 또한 이들 망간산화물들은 저온에서는 전기적으로 도체이고 자기적으로는 강자성의 성질을 띠며, 고온에서는 절연체이며, 약한 상자성을 나타내는 것으로 밝혀졌다[7].

최근에는 망간산화물이 아닌 새로운 CMR 특성을 나타내는 물질의 연구가 활발하게 이루어져서 chalcogenide계열의 spinel 구조 유화물 $FeCr_2S_4$와 $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$에서도 CMR 현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다[8-11].

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

CMR 현상이 이웃한 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온사이의 이중교환 상호작용에 기인하는 것으로 perovskite 구조 망간 산화물에서는 알려졌으나, spinel 구조 유화물은 Mn^{3+}, Mn^{4+}와 같은 금속이온들의 heterovalency가 없으며, 유화물로서 산소와 Mn 이온을 가지고 있지 않은 입방정의 결정으로서 자기저항현상 연구에 새로 지평을 열게 되었다[2].

Spinel 구조 유화물 $FeCr_2S_4$은 전기적으로 반도체의 온도특성을 갖고 있으며, T_c 근처에서 도체-반도체 전이가 발생되는 것으로 알려지고 있다. 한편 자기적으로는 준강자성에서 상자성으로 온도증가와 함께 전이한다. 결정구조가 상온에서는 입방 spinel 구조이나 T_c(=178 K) 이하에서는 온도 강하와 더불어 결정학적 distortion이 일어나 사중극자 분열값이 증가하는 것으로 알려지고 있다[12-14].

CMR 효과의 MR=[ρ(0)−ρ(H)]/ρ(0) 값은 망간산화물의 경우 100 %의 값에 접근하는 경향을 보이고 있으나[7], 유화물의 경우[9]는 20 %의 비교적 작은 값을 나타낸다. 그러나 작은 *MR* 값을 갖고 있을지라도 유화물은 온도변화에 따른 다양한 전기 및 자기적 특성을 보여 주고 있으며 이제까지 자기저항분야로서는 연구가 활발하게 이루어지지 않아, CMR과 연관된 기본적 물성의 이해가 요청되고 있다. 더욱이 CMR 현상의 이론적 주장들은 이중 교환상호작용, Jahn-Teller 효과에 의한 전자 phonon간의 상호작용[7, 8], 절반 금속성의 전

도 관여[8], 그리고 삼중 교환 상호작용[11] 등 다양한 주장이 제기되고 있다.

$ZnCr_2S_4$ 경우는 spinel 구조를 나타내며[15], Zn 이온은 spinel 구조에서 B-site의 점유 선호도가 다른 전이금속 이온들과 비교하여 월등히 작은 것으로 알려지고 있다[16]. 그리고 많은 연구가 진행되고 있는 $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$에서는 Cu는 +1가 이고 Fe는 +3가의 전하값을 갖게 되는 것으로 알려지고 있는 반면에 본 연구에서는 전하 변동없이 비자성 이온 Zn^{2+}으로 자성 이온 Fe^{2+}을 치환하는 것으로 전자가의 변화 없이 비자성 이온 Zn을 소량 spinel 구조가 유지되는 범위 내에서 $FeCr_2S_4$에 치환시킬 때 Zn 이온이 CMR 특성과 미시적 자기특성에 미치는 효과를 X-선 회절 실험, 자기저항측정, 그리고 Mössbauer 분광실험으로 조사 하였다.

II. 실험 방법

고상반응법을 이용하여 시료를 만들었다. 순도가 99.99 % 이상인 Zn, Fe, Cr 금속 분말을 750 ℃의 수소 분위기에서 환원 처리하여 산소와 수분을 제거 하였다. 준비된 금속분말들은 적정당량비로 혼합하여 마노에서 균질성이 확보될 때까지 갈아내었다. 혼합된 금속분말은 순도 99.9999 %의 S와 3:4의 당량비로 섞어 진공 봉입하여 소결 처리하였다. 소결은 폭발방지를 위하여 S의 녹는점 부근인 120 ℃에서 6시간, 끓는점 부근 500 ℃에서 12시간 유지시킨 후 1,000 ℃에서 3일간 열처리한 후 급속 냉각하였다. 얻어진 시료는 균질성의 제고를 위하여 진공 중에서 3차에 걸친 소결을 실시하였다.

Rigaku사의 D/MAX 2200H X-선 회절기를 이용하여 결정구조를 실온에서 조사하였다. 자기저항 실험은 2 T의 자기장을 가할 수 있는 전자석을 이용하여 사단자법으로 실시하였다. Mössbauer 분광실험은 Z80이 CPU로내장된 UEC-Z07 microcomputer를 multichannel scaler로 사용하는 등가속도형 Mössbauer 분광계[18]를 써서 Mössbauer 공명흡수선을 취하였으며 Cryo사의 He closed cycle system을 이용하여 저온 실험을 실시하였다. ^{57}Co의 감마선원은 Rh matrix에 확산시킨 50 mCi 크기의 것을 사용하였고, 시료는 동위철 ^{57}Fe가 0.2 mg/cm^{2}가 되도록 전체시료의 무게를 달아 측정하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1과 같이 결정구조는 $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$(x=0.05, 0.1, 0.2)에서 모두 spinel 구조로 나타났다. 정상 spinel 구조는 입방성 O^7_h이며 단위세포당 8개의 분자를 갖고 있으며, Zn^{2+}과 Fe^{2+} 이온은 네 개의 S^{2-}로 둘러싸인 사면체자리(A-site)에,

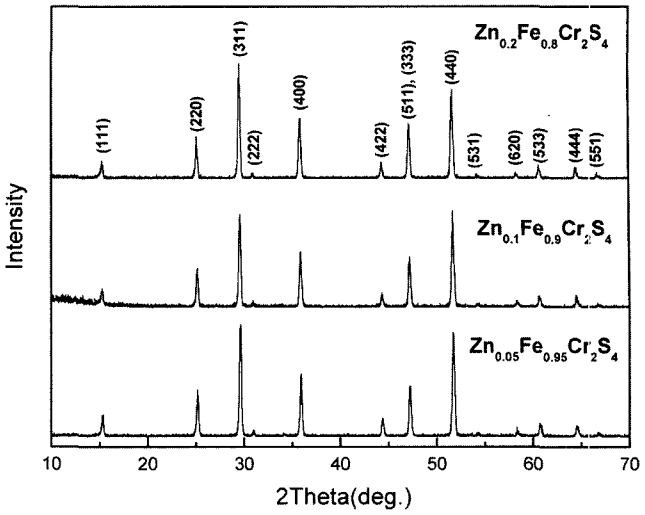

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

Cr^{3+} 이온은 6개의 S^{2-}으로 둘러싸인 팔면체자리에 위치하는 것으로 알려졌다.

입방정의 면간 거리식을 이용하여 각각의 회절선에 Miller 지수를 붙였고, 정확한 격자상수값의 얻기 위하여 최소제곱법으로 Nelson-Riley 함수($\cos^2\Theta/\sin\Theta+\cos^2\Theta/\Theta$)를 fitting하여 Θ=90°에 외삽하여 결정하였다. 상온에서 얻어진 격자상수값 a_0는 x=0.05, 0.1, 0.2 각각에 대하여 9.993, 9.985, 9.990 Å으로 Zn 조성 값의 변화에 크게 영향 받지 않는 것으로 나타났는데, 이것은 배위수가 4인 경우 Fe^{2+}의 이온크기가 0.77 Å로 Zn^{2+}의 이온크기 0.74 Å와 비슷하여 치환에 의한 격자상수값의 변화는 크지 않게 나타난 것으로 볼 수 있다[16]. 불일치 인자값

$$R=\frac{\sum|I_{obs}-I_{cal}|}{\sum I_{obs}} \tag{1}$$

은 모든 회절도 분석에서 0.035 이하로 얻어졌다.

Fig. 2에서 Fig. 4는 x=0.05, 0.1, 0.2 각각에 대한 저항률(ρ)과 자기 저항값을 온도변화에 대하여 보여준다. 온도증가와 함께 ρ값은 감소하여 160 K 부근까지 반도체의 특성을 나타내고, 160 K 부근에서부터 T_c 사이에서는 도체의 거동을 보이고 있다가 그 이후에는 반도체의 특성을 보이는 것으로 나타났다. 외부 자기장을 2 T로 가하면서 실시한 자기 저항값 측정에서 *MR* 값은 보고된 $M_xFe_{1-x}Cr_2S_4$(M=Cu, Fe)의 연구결과[7-9]와 같이 T_c 부근에서 최대값을 갖는 것으로 나타났다. 이와 같이 Curie 온도 T_c 전후로의 도체-반도체 전이는 Jahn-Teller 효과에 의한 작은 폴라론이 온도 상승과 함께 전도성이 도체에서 절연성으로 바뀌는 현상에 기인되는 것으로 볼 수 있다[8]. *MR* 값은 x=0.2에서 20 %으로 구하여졌는

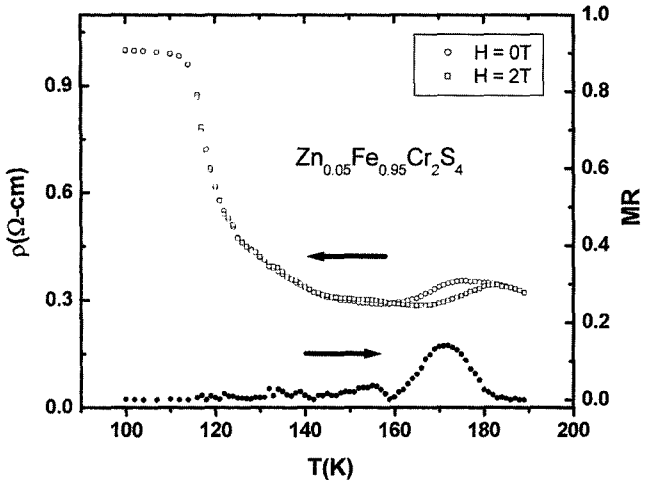

Fig. 2. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field H=0, 2 T and magnetoresistance for $Zn_{0.05}Fe_{0.95}Cr_2S_4$.

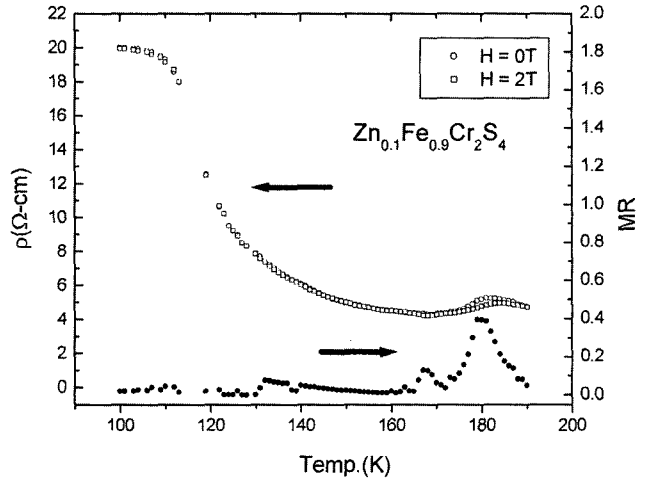

Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field H=0, 2 T and magnetoresistance for $Zn_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$.

데 100 % 정도의 값을 보이는 일부 망간산화물 $Ln_{1-x}A_xMnO_3$보다는 비교적 적은 값이지만 자기전이온도 부근에서 일어나는 CMR 특성은 망간 산화물의 경우와 일치한다.

Mössbauer 분광실험을 15 K에서부터 상온에 걸쳐 실시하였다. 모든 시료는 입방정의 spinel 결정구조를 갖는 것으로 나타났으며, T_c 이하의 온도에서 초미세 자기장에 의한 상호작용이 전기사중극자 상호작용보다 강하게 얻어졌다. 따라서 T_c 이하에서는 6개 공명흡수선으로 맞추었고, T_c 이상에서는 단일 흡수선으로 분석하였다. 그 중에 일부를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에서 170 K에 대한 흡수선은 단일선으로 이것은 사중극자 이동값이 없다는 것을 의미하며, 그리고 Fe^{2+}가 국부적 대칭성이 입방의 T_d인 사면체 자리에 어떤 distortion도 없이 위치함을 말해준다. 그러나 온도 하강과 함

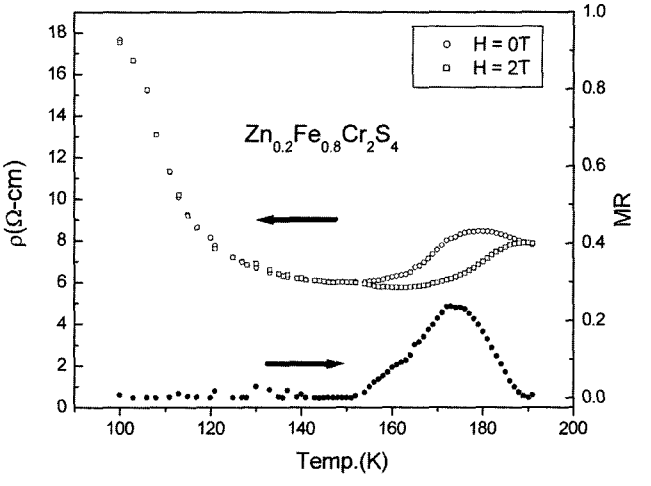

Fig. 4. Temperature dependence of the resistivity in magnetic field H=0, 2 T and magnetoresistance for $Zn_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$.

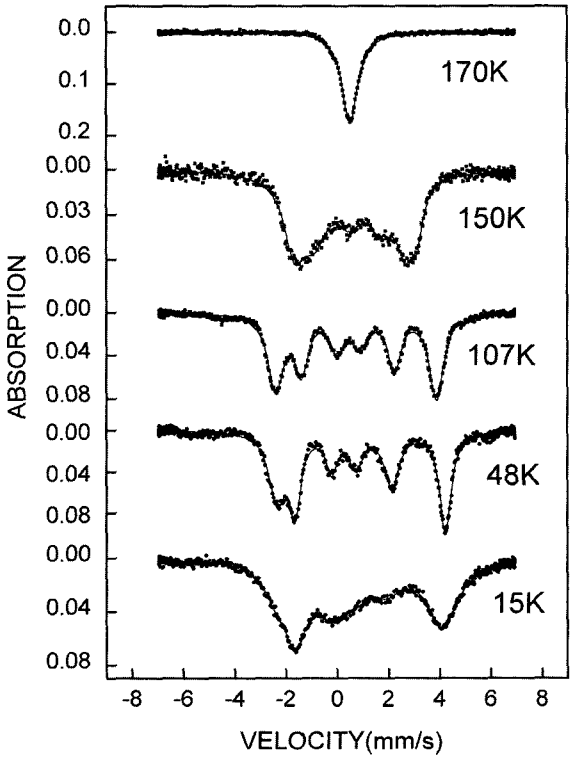

Fig. 5. Mössbauer spectra of $Zn_{0.05}Fe_{0.95}Cr_2S_4$.

께 Jahn-Teller distortion에 의한 완화현상이 발생하여 6개 공명흡수선의 대칭성은 현저하게 줄어들게 된다. 107 K와 48 K의 data는 공명흡수선 제1선과 제2선의 세기가 온도 감소와 더불어 완화현상에 의하여 바뀌는 것을 보여준다. Fig. 6에 각 Zn 조성을 변화시켜면서 취한 15 K 부근에서의 Mössbauer 공명 흡수선을 나타내었다. Zn의 조성이 증가될수록 완화현상이 심화되는 모습을 볼 수 있다.

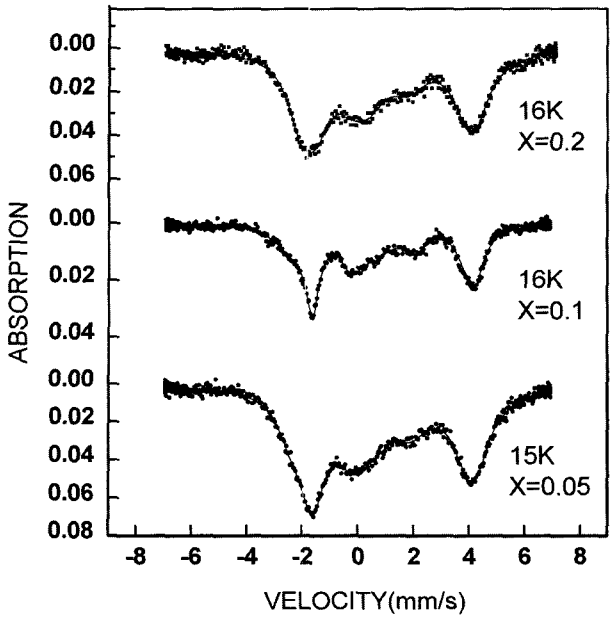

Fig. 6. Mössbauer spectra of $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ near 15 K.

Fig. 7는 온도 변화에 대한 전기사중극자이동값

$$\Delta E_Q=(V_6-V_5+V_1-V_2)/4 \quad (1)$$

변화를 보여준다. 여기서 V_i는 공명흡수선의 위치값(mm/s)을 말한다. T_c 이상에서 없던 전기사중극자이동값이 온도 하강과 더불어 증가 하는데 이것은 결정구조적 distortion에 의한 것이거나, 자기적으로 유도된 전기장 구배에 의하여 발생된 것으로 간주된다.

온도 변화에 대한 초미세자기장 값을 Fig. 8에 나타내었다. 원자핵에서 초미세 자기장 H_{hf}는

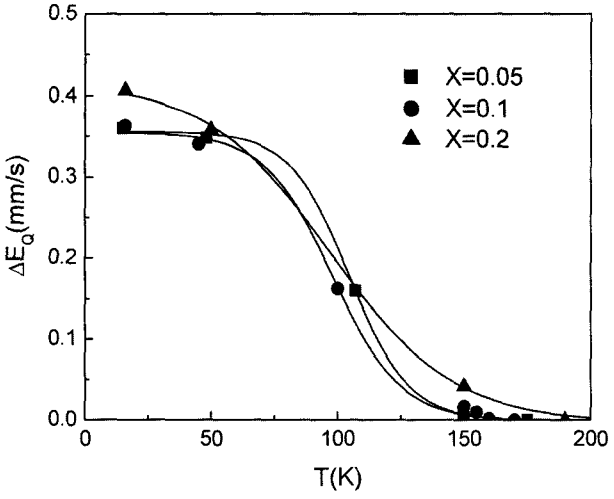

Fig. 7. Temperature dependence of the quadrupole shift for $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

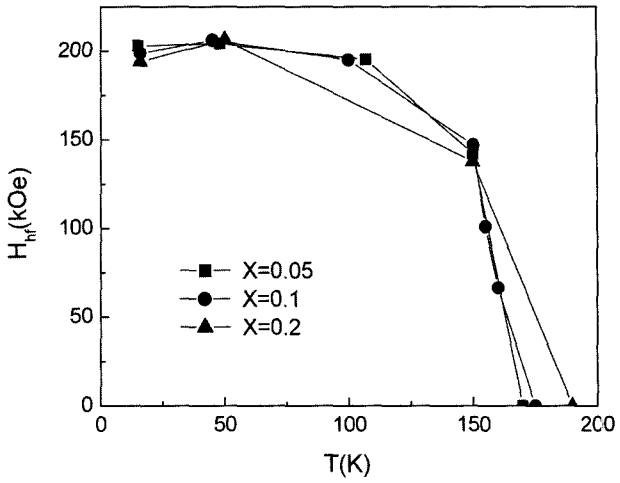

Fig. 8. Temperature dependence of the effective magnetic hyperfine field for $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

$$H_{hf}=H_L+H_D+H_C \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 H_L은 orbital current field, H_D는 dipole field, H_C Fermi contact field을 각각 뜻한다. 15 K 부근의 저온에서 Zn 조성의 증가와 함께 H_{hf} 값은 감소하며, x=0.2에서는 온도 상승시 H_{hf} 값이 약간 증가 하다가 감소한다. 이것은 H_C와 H_L 사이에 서로 온도 변화에 대한 상쇄 효과의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

온도 감소에 따른 완화현상의 효과의 분석을 위하여 공명흡수선의 제1선과 제 6선의 선폭의 차이를 계산하여 Fig. 9에 표시하였다. Zn 치환의 증가에 따라 완환 현상이 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 x값의 증가에 대하여 T_c 값이 다소 증가되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 초교환 상호작용이 Fe-S-Cr보다 Zn-S-Cr 사이에서 더 강하게 나타나는 것으로 해석된다.

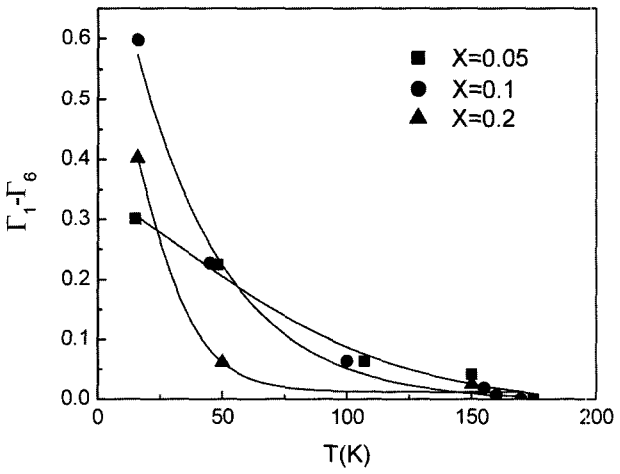

Fig. 9. Temperature dependence of the difference in linewidths between the first and sixth lines for Mössbauer spectra of $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

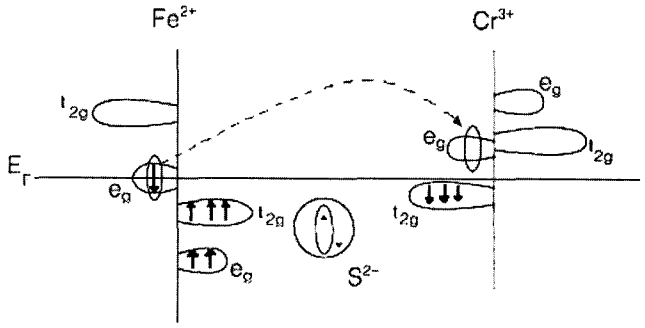

Fig. 10. Schematic energy diagram of half-metallic $FeCr_2S_4$.

IV. 결 론

이상에서 Zn의 Fe에 대한 치환은 Jahn-Teller 효과에 의한 완화 현상을 증가 시키며, 전기 사중극자 이동값의 증가시키고, 초미세 자기장값을 감소를 가져온다. 그리고 Curie 온도 T_c 값을 증가 시키는 것으로 나타났다. CMR 특성 측정은 La-Ca-Mn-O계에서의 Mn^{3+}와 Mn^{4+} 사이의 이중교환 상호작용이나, 같은 chalcogenide인 $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$의 Fe^{2+}와 Cr^{3+} 그리고 Fe^{3+} 사이의 삼중교환 상호작용과 다른 동적 Jahn-Teller 효과에 의한 도체-반도체전이와 Fig. 10와 같이 절반 금속성 에너지 밴드구조에서 Fe^{2+}의 e_g 준위 전자가 Cr^{3+}의 e_g 준위로의 전이에 의하여 발생 되는 것으로 간주된다[8].

참고문헌

[1] C. Zener, Phys. Rev., **82**, 403(1951).
[2] A. P. Ramirez, R. J. Caba, and J. Krajewski, Nature, **386**, 156(1997).
[3] R. von Helmolt, J. Wecjer, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett., **71**, 2331(1993).
[4] K. Chahara, T Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett., **71**, 1990(1993).
[5] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science, **264**, 413(1994).
[6] Y. Tokura, A. urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 3931(1994).
[7] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, Chem. Mater., **10**, 2641(1998).
[8] 박민식, 윤석주, 민병일, J. Kor. Mag. Soc., **8**, 111(1998).
[9] 김삼진, 박승일, 김철성, 새물리, **41**, 385(2000).
[10] V. Tsurkan, M. Demeter, B. Schneider, D. Hartmann, and M. Neumann, Solid State Comm., **114**, 149(2000).
[11] H. M. Palmer, and C. Greaves, J. Mater. Chem., **9**, 637(1999).
[12] M. R. Spender, and A. H. Morrish, Can. J. Phys., **49**, 2659(1971).
[13] M. Eibshutz, S. Shtrikman, and V. Tenenbaum, Phys. Letter, **A24**, 256(1967).
[14] G. R. Hoy, and K. P. Singh, Phys. Rev., **112**, 514(1968).
[15] E. Riedel, and T. Dutzmann, Mat. Res. Bull., **16**, 65(1981).
[16] O. Muller, and R. Hoy, The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, New York, (1974).
[17] J. Y. Park, Res. Reports 11 (Univ. of Incheon), 401(1996).
[18] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사, (1983), p. 103.
[19] J. B. Goodenough, Proceeding of the Winter School in Solid State Chemistry, Plenum, New York, (1971).

Magnetic and CMR Properties of Sulphospinel $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$

Jae Yun Park*
Dept. of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

Yong Hwan Bak
Dept. of Special Education, University of Youngdong, Choongbuk, Korea

Kwang Joo Kim
Dept. of Physics, University of Konkuk, Seoul, Korea

(Received 22 February 2005, in final form 2 March 2005)

The CMR properties and magnetic properties of sulphospinels $Zn_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ have been explored by X-ray diffraction, magnetoresistance measurement, and Mössbauer spectroscopy. The crystal structures in the range of x=0.05, 0.1, 0.2 are cubic at room temperature. Magnetoresistance measurement indicates that these system is semiconducting below about 160 K. The temperature of maximum magnetoresistance is almost consistent with Curie temperature. The Zn substitutions for Fe occur to increase the Jahn-Teller relaxation and the electric quadrupole shift. CMR properties could be explained with Jahn-Teller effect, and half-metallic electronic structure, which is different from both the double exchange interactions of manganite La-Ca-Mn-O sysetm and the triple exchange interactions of chalcogenide $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$.

Key words : CMR, manganite, sulphospinel, Jahn-Teller effect, Mössbauer