

비자성 이온 Ga, In이 치환된 유화물 스피넬의 뫼스바우어 분광학 연구

손배순 · 김삼진* · 김철성

국민대학교, 물리학과, 서울 정릉동 861, 136-702

(2006년 1월 19일 받음, 2006년 2월 5일 최종수정본 받음)

단일상 $FeCr_{2-x}M_xS_4$ ($M=Ga, In; x=0.1, 0.3$)에 대하여 x-선 회절기(XRD), 진동 시료 자화율 측정기(VSM), 뫼스바우어 분광기를 이용하여 비자성 이온의 치환효과를 연구하였다. 결정구조는 Rietveld 프로그램을 이용하여 공간그룹이 $Fd3m[Fe, Ga, In(8a); Cr, Ga, In(16d); S(32e) (u, u, u)]$ 인 입방 스피넬 구조임을 확인하였다. 비자성 이온 Ga이 치환된 시료의 경우, Ga이 치환 될수록 격자상수가 10.007에서 9.996 Å으로 감소하는 반면, In이 치환된 시료의 경우, In이 치환 될수록 격자상수가 10.029에서 10.092 Å로 증가함을 확인하였다. VSM 측정 결과 Ga과 In이 치환 될수록 Néel 온도는 각각 180에서 188 K, 173에서 160 K로 변화하였는데, 이것은 격자상수의 변화에 따른 사면체 자리(A 자리)와 팔면체 자리(B 자리)의 초교환 상호작용 세기의 변화로 해석 할 수 있었다. 4.2 K~300 K의 온도범위에 걸쳐서 뫼스바우어 스펙트럼을 분석한 결과 Fe 이온이 각각 A 자리와 B 자리에 점 유함을 확인 할 수 있었다. 이것은 비자성 이온 Ga과 In 이 A 자리의 Fe 이온의 비대칭적인 전하 분포를 야기시키는 것으로 해석할 수 있었다. 또한 Cr-S의 결합거리를 비교해 본 결과, $FeCr_{2-x}Ga_xS_4(x=0.3)$ 와 $FeCr_{2-x}In_xS_4(x=0.3)$ 가 각각 2.41, 2.43 Å로, $FeCr_{2-x}Ga_xS_4(x=0.3)$ 의 결합거리가 작아 공유 결합력이 커짐에 따라 비대칭적인 전하 분포를 유도함으로 해석할 수 있다. 이는 큰 전기 사중극자를 유도하는 결과와 일치함을 알 수 있었다.

주제어 : 유화물 스피넬, 뫼스바우어 분광학, 전기 사중극자 분열

I. 서 론

유화물 스피넬(Chalcogenide Spinel) 물질은 일반적으로 스피넬 구조 AB_2S_4 ($A=Fe, Ni, Zn, Cu; B=Cr$ 등)이며 B 자리에 Cr 이온이 A 자리에 Fe 이온이 치환된 $FeCr_2S_4$ 의 경우 $Fd3m$ 구조로 이루어져 있다. 또한 $FeCr_2S_4$ 의 경우 $LaMnO_3$ 구조에서 나타나는 초거대 자기저항(Colossal Magnetoresistance : CMR)이 나타나는 것으로 보고되어 이 물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1]. 자기저항 효과(MR)는 MR 현상을 이용한 응용성 때문에 많은 각광을 받고 있으며 아직도 완전히 밝혀지지 않은 여러 현상 때문에 응용성에 기반을 둔 연구뿐만 아니라 자기저항효과를 일으키는 원인에 대한 연구로서도 많은 관심을 받고 있다. 또한 유화물 물질에서의 구조적 뒤틀림의 현상은 전기 사중극자 분열치와 사면체의 Fe^{2+} 이온의 낮은 온도구간에서의 전기장 기울기(electric field gradient; EFG)로서 설명이 가능하다[2, 3]. 이러한 특징은 Fe^{2+} 의 기저상태가 축퇴된 5E 의 불안정한 상태로 인하여 동적 Jahn-Teller 효과로 설명되어진다[4, 5]. 또한 유화물 물질에서 높은 압력에 의해 금속-절연체 전이와 스핀 글래스의 특성 등 다양한 물리적 특성이 보고되고 있다[6-9]. 최근 Nature에서 J. Hemberger 등은 $CdCr_2S_4$ 의 경우 강자성 물질이며, 강유전적 특성이 동시에 나타나는 초거대 자

기 캐패시터(magneto-capacitance) 효과가 존재 한다고 보고 되어 유화물 스피넬 물질에서도 다기능 페로이즘 (multi-ferroism)의 응용물질로 각광을 받고 있다[10-12].

본 논문에서는 비자성 이온 Ga과 In이 치환된 유화물 스피넬의 자기적 특성과 결정학적 특성을 연구하였다.

II. 실험 방법

$FeCr_{2-x}M_xS_4$ ($M=Ga, In; x=0.1, 0.3$) 시료는 진공 중에서 직접 합성법으로 만들어졌다. 고순도의 시약 Fe, Cr를 정확한 당량비로 마노에 혼합하여, 분쇄한 후 고순도의 시약 S, Ga 및 In을 석영관 바닥에 넣고 그 위에 금속물질을 넣어 10^{-5} torr의 진공에서 봉입하였다. 1차 열처리에서 급속한 온도 상승은 황의 증기압 상승을 가져와 석영관이 폭발하는 것을 막기 위하여 0.4 °C/min 의 속도로 온도를 서서히 증가시켰으며 120 °C에서 5시간, 350 °C에서 10시간, 480 °C에서 24시간, 1000 °C에서 72시간 유지 후, 냉각 시에는 황의 추출을 막기 위해 2일에 걸쳐 서냉 하여 1차 열처리를 하였다. 이와 같이 얻은 시료는 균질성의 재고를 위하여 마노에서 곱게 분쇄한 후 유압기를 써서 pellet으로 만들어 석영관 내에 진공 봉입한 후 2차 열처리를 수행하였다. 위의 열처리과정에 봉입한 석영관 외벽에 고 순도의 질소 가스를 흘려 시료내부로 산소가 확산되는 것을 방지하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 $CuK\alpha$ 선을 사용하는 Philips사 x-선 회절기를 이용하였

*Tel: (02) 910-4352, E-mail: sjkim@phys.kookmin.ac.kr

다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨 ^{57}Co 단일선을 사용하였다. 시료의 양은 ^{57}Fe 의 밀도가 0.214 mg/cm^2 이 되도록 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 10 kOe 의 범위내의 외부 자장을 조절하였다.

III. 결과 및 논의

$\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In}$; $x=0.1, 0.3$)의 결정구조를 확인하기 위해 x-선 회절기를 사용하였다. 구조 분석 결과 결정구조는 공간 그룹이 $Fd3m$ [$\text{Fe, Ga, In}(8a)$; $\text{Cr, Ga, In}(16d)$; $\text{S}(32e)$ (u,u,u)]인 입방 스피넬 구조로 확인되었다. Fig. 1과 2는 상온에서 각각 Ga과 In이 치환된 시료에 대한 x-선 회절도이다. 이것은 전형적인 입방 스피넬 구조의 회절도와 일치한다. 보다 정밀한 시료의 결정구조, 양이온 분포, 점유도 및 음이온 위치를 결정하기 위하여 Rietveld 분석법에 의해 정련

을 수행하였다. 분석 시 Fullprof 프로그램을 이용하였으며, 최종적으로 결정된 격자상수 및 이온 간의 거리를 Table I에 제시하였다. Ga이 치환된 시료의 경우 Ga의 치환량이 0.1에서 0.3으로 증가함에 따라 격자상수 a_0 가 각각 10.007 \AA 에서 9.996 \AA 로 감소하였으며, In이 치환된 시료는 10.029 \AA 에서 10.092 \AA 로 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 x-선 회절선은 스피넬 구조이외의 어떤 회절선도 보이지 않으며 분석 결과에서 보듯이 실험치와 이론치가 일치함을 보이고 있다.

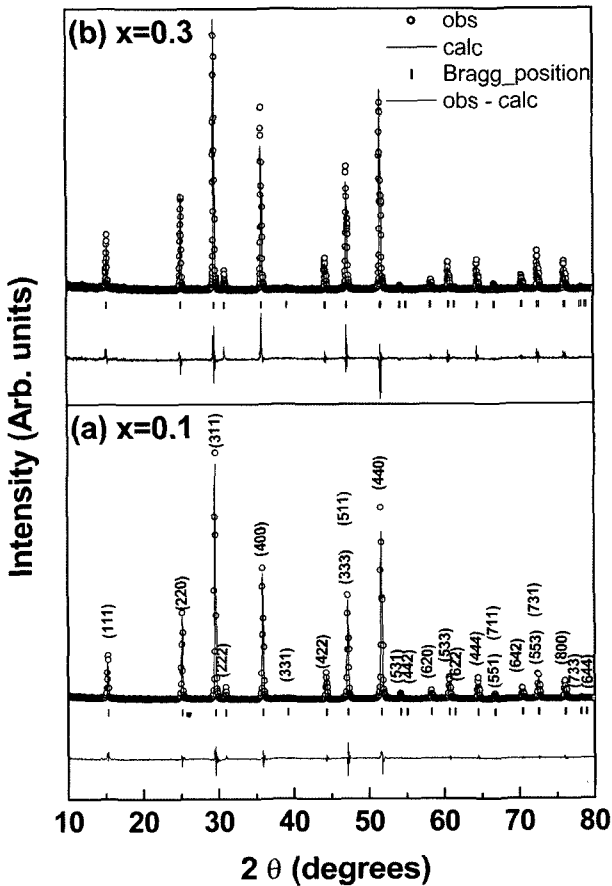


Fig. 1. Refined x-ray diffraction patterns of the $\text{FeCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{S}_4$ ($x=0.1$ and 0.3) at room temperature.

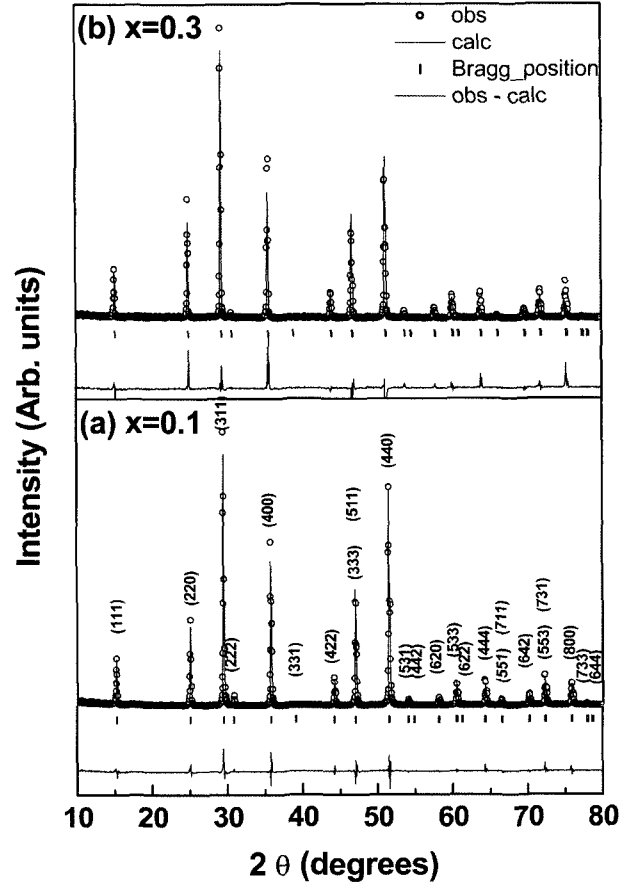


Fig. 2. Refined x-ray diffraction patterns of the $\text{FeCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ ($x=0.1$ and 0.3) at room temperature.

Table I. Results of refinement parameters of x-ray diffraction on $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga}$ and In ; $x=0.1$ and 0.3) [$Fd3m$: $\text{Fe, M}(8a)$; $\text{Fe, M, Cr}(16d)$; $\text{S}(32e)$ (u, u, u)]. The determined lattice constant a_0 , and anion parameter u are listed in Table I.

x	$\text{FeCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{S}_4$		$\text{FeCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$	
	0.1	0.3	0.1	0.3
a_0 (Å)	10.007	9.996	10.029	10.092
u (S)	0.740	0.741	0.7401	0.7401
$d_{\text{Fe-S}}$ (Å)	2.338	2.322	2.320	2.358
$d_{\text{M-S}}$ (Å)	2.407	2.412	2.423	2.427
$d_{\text{Cr-S}}$ (Å)	2.407	2.412	2.423	2.427

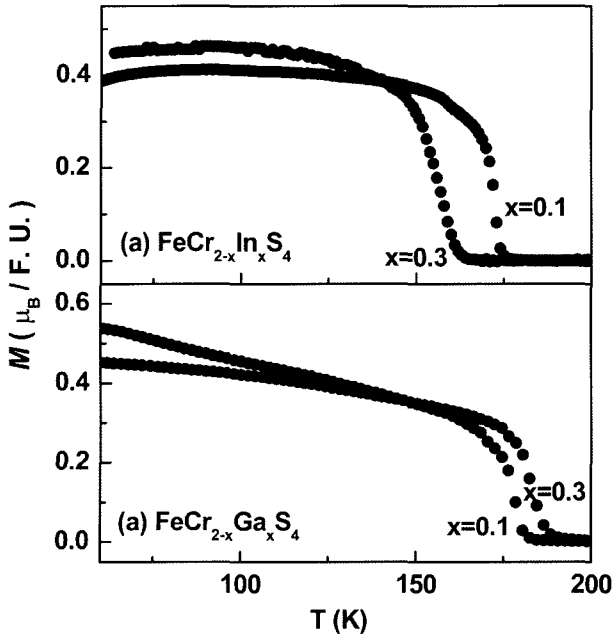


Fig. 3. Temperature dependence of Bohr magnetic moment of $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ (a) $M=\text{Ga}$ (b) $M=\text{In}$, zero-field cooled (ZFC) curves under 100 Oe external magnetic field.

x-선 회절 분석결과 비자성 이온 Ga과 In의 치환량이 증가할 수록 A 자리의 Fe가 B 자리로 이동하였으며, 동시에 Ga과 In이 A 자리로 이동하여 역스피넬임을 확인 할 수 있었다. Ga이 치환된 시료의 경우 Ga이 0.1, 0.3 치환된 시료에 대하여 B 자리에 Fe 이온의 점유량이 각각 0.02과 0.10이었다.

Fig. 3은 진동시료 자화율 측정기(VSM)를 이용한 자기화 실험의 결과를 나타낸다. 자기장을 인가하지 않고 시료를 저온까지 온도를 내린 후 100 Oe 자장 하에서 온도를 올리며 자화율 측정한 데이터이다. 강자성체에서 상자성체로 전이하는 온도는 자기화 값을 온도로 미분하여 자기화 값이 가장 급격히 감소하는 온도를 Néel 온도로 결정하였다.

Ga이 치환된 시료의 Néel 온도는 Ga의 치환 량이 0.1에서 0.3으로 치환됨에 따라 180에서 188 K로 증가하였다. x-선 회절 분석결과에서 보듯이 Ga이 A와 B 자리에 동시에 존재 하며 Ga이 0.1, 0.3 치환된 시료에 대하여 B 자리에 Ga 이온의 점유량이 각각 0.08과 0.20으로 Ga의 대부분이 B 자리에 존재함을 확인 할 수 가 있었다. 또한 Fe 이온이 동시에 A 자리에서 B 자리로 이동함을 알 수 있었다. 이러한 결과로 인하여 Ga의 치환 량이 증가할수록 Fe 이온이 A 자리에서 B 자리로 이동량이 증가하게 되어 초교환 상호작용의 세기와 Néel 온도가 증가함을 알 수 있었다. 반면에 In 치환된 시료의 경우 Néel 온도는 In의 치환량이 0.1에서 0.3으로 증가할 때 173에서 160 K로 감소함을 확인 할 수 있었다. 이는 초 교환 상호작용의 세기가 작아짐의 결과로 해석되어진다. Ga

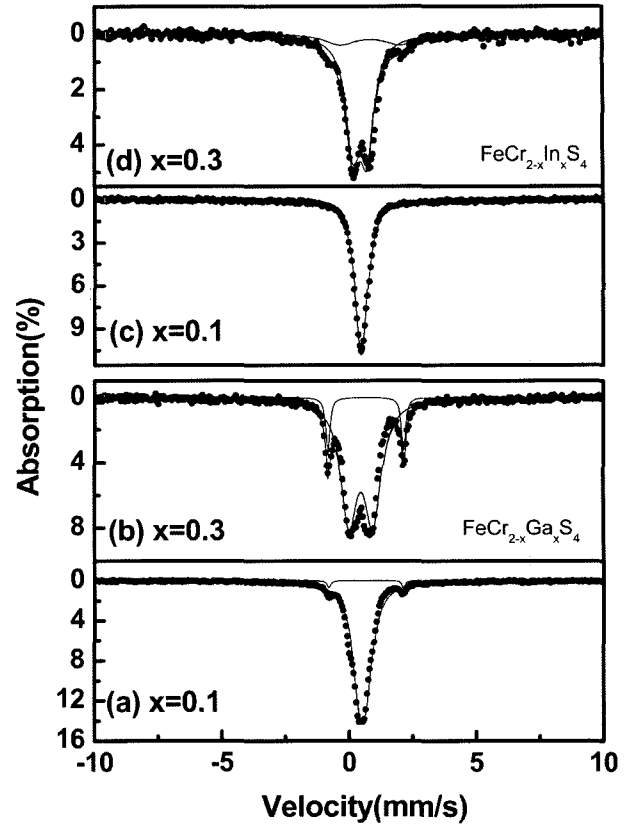


Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga}, \text{In}; x=0.1, 0.3$) at room temperature. (a) $\text{FeCr}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{S}_4$, (b) $\text{FeCr}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_4$, (c) $\text{FeCr}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_4$, and (d) $\text{FeCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$.

과 In이 치환된 시료의 경우에 대하여 결정학적 구조와 자기적 구조의 다른 점을 확인 할 수 없었음에도 불구하고, 비자성 이온 Ga과 In이 치환됨에 따라 자기적 거동이 상이하게 다른 결과가 나타났다. 그러므로 미시적 상호작용에 대해 이 해할 필요가 있다.

Fig. 4는 $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga}, \text{In}; x=0.1, 0.3$)의 상온에서의 뫼스바우어 스펙트럼이다. Ga이 치환된 시료의 경우의 스펙트럼은 상온에서 two doublets으로 구성되어 있다. 이는 비자성 이온 Ga이 A 자리의 Fe 이온의 전하 분포의 뒤뜰름을 유도 하여 two doublets으로 스펙트럼이 나타남으로 해석 할 수 있었다. In이 치환된 시료 중 In이 0.3 치환 된 시료만이 비슷한 양상을 보이나, In이 0.1 치환된 시료의 경우는 단일 선 으로 보여 진다. Ga과 In이 각각 0.3 치환된 시료를 비교해 보면, A 자리와 B 자리의 전기사중극자 분열치를 비교해 보면, Ga의 경우 각각 0.83, 2.94 mm/s이며 In의 경우는 각각 0.56, 2.36 mm/s로 분석되어진다. 뫼스바우어 분석 결과를 Table II에 제시하였다.

Ga의 이온반경이 In의 이온반경보다 큼에도 불구하고 Ga 이 치환된 시료의 B 자리의 전기 사중극자 분열치가 In이 치

Table II. Mössbauer parameters on $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In; } x=0.1, 0.3$). The electric quadrupole splittings ΔE_Q and isomer shift δ are listed Table II. The value of δ is relative to that of metallic iron.

x	$\text{FeCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{S}_4$				$\text{FeCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$			
	0.1		0.3		0.1		0.3	
	A site	B site	A site	B site	A site	B site	A site	B site
ΔE_Q (mm/s)	0.26	2.93	0.83	2.94	-	-	0.56	2.36
δ (mm/s)	0.53	0.66	0.50	0.65	0.60	0.60	0.45	0.86

환된 시료보다 크게 나타났다. 두 시료에 대하여 Cr-S 이온 결합거리가 각각 2.41과 2.43 Å로 Ga이 치환된 시료가 더 큰을 x-선 분석결과 나타났으며, 이로 인해 짧은 결합거리에 의해 강한 결합력이 발생하여 전하가 비대칭적인 분포를 이루고 있다고 해석되어 진다. 결국 x-선 회절도에서 확인 할 수 있었던 결정 구조적으로 뒤틀림이 없음에도 불구하고 전기사중극자 분열치가 상온에서 남아있었다. 이는 Fe^{2+} 이온의 기저상태 5D 가 입방성 결정장에 의해 5T 와 5E 로 갈라지지만 아직도 축퇴되어 있기 때문에 이 축퇴를 없애기 위하여 안텔러 일그러짐이 일어나기 때문인 것으로 해석된다[13].

Fig. 5는 $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In; } x=0.1, 0.3$)에 대하여

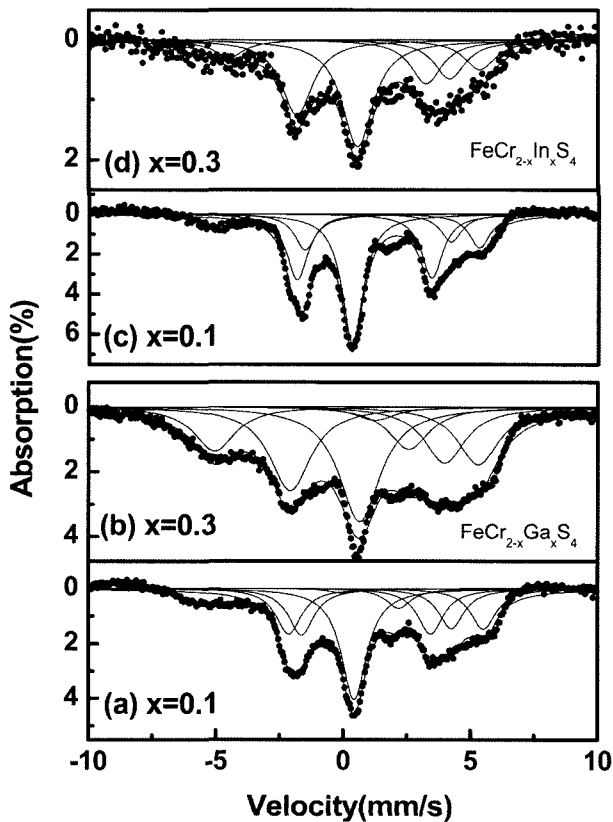


Fig. 5. Mössbauer spectra of $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In } x=0.1, 0.3$) at 4.2 K. (a) $\text{FeCr}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{S}_4$, (b) $\text{FeCr}_{1.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_4$, (c) $\text{FeCr}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_4$, and (d) $\text{FeCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$.

4.2 K에서의 뫼스바우어 데이터이다. 초미세 자기장과 사중극자의 상호작용의 행렬에 의하여 8개의 Lorentzians으로 분석하였다. 4.2 K에서 뫼스바우어 흡수선은 비대칭적이며 선포가 매우 넓은 것을 확인 할 수 있었다. 비대칭적인 선포는 동적 Jahn-Teller 효과로 해석되어진다. $3d^6$ 전자의 Fe^{2+} 은 Jahn-Teller 뒤틀림을 유도하여 사면체 대칭이 무너지게 하는 역할을 하게 된다. Ga이 치환된 시료에서 Fe 이온의 전하상태는 이성질체 이동치가 치환 량이 0.1, 0.3일 때 각각 1.03, 0.84 mm/s 이었으며, In이 치환된 시료에 대하여 이성질체 이동치는 각각 0.45, 0.86 mm/s로 +2가임을 확인 할 수 있었다.

결론적으로 비자성 이온 Ga과 In이 치환된 $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In; } x=0.1, 0.3$)에 대하여 Rietveld 정련법을 이용한 결정구조를 분석하였고, 자기적 성질을 연구하기 위해 VSM, 뫼스바우어 실험을 수행하였다. x-선 분석 결과, 입방스피넬의 $Fd3m$ 구조임을 밝혀내었으며, Ga과 In이 치환 량이 증가함에 따라 A 자리에 있는 Fe 이온이 B 자리로 이동함을 확인 할 수 있었다. VSM 분석 결과, Ga이 치환된 시료의 경우 Ga의 치환 량이 증가 할 수록 Néel 온도가 증가하였으며, 반면에 In이 치환된 시료의 경우 In의 치환 량이 증가 할 수록 Néel 온도가 감소하였다. 이는 격자 상수 및 결합거리가 초교환 상호 작용의 세기에 영향을 주어 Néel 온도의 변화를 가져오는 것으로 해석 할 수 있다. 뫼스바우어 분석 결과 전기사중극자의 분열치는 동적 Jahn-Teller 효과로 이해 할 수 있었으며 Fe 이온의 전하상태는 +2가로 존재함을 알 수 있었다. 또한 비대칭적인 전하분포는 결합거리에 의한 결합력 세기의 변화에 의한 결과라고 해석되어지며 결국에는 큰 전기 사중극자를 유도한다고 결론지어 진다.

감사의 글

본 연구는 충남대 과학재단 ERC(고기능성 자성재료 연구 센터)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R.

- Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413(1994).
- [2] E. Eibschutz, S. Shtrikman, and Y. Tenenbaum, *Phys. Lett.* **24A**, 563(1967).
- [3] M. R. Spender and A. H. Morrish, *Solid State Comm.* **11**, 1417(1972).
- [4] L. F. Feiner, *J. Phys. C* **15**, 1515(1982).
- [5] M. Mertinat, V. Tsurkan, D. Samusi, R. Tidecks, and F. Haider, *Phys. Rev. B* **71**, 100408(R)(2005).
- [6] S. Nagata, N. Matsumoto, Y. Kato, T. Furubayashi, T. Matsumoto, J. P. Sanchez, and P. Vulliet, *Phys. Rev. B* **58**, 6844 (1998).
- [7] T. Gron, E. Maciazek, J. Heimann, J. Kusz, I. Okolska-Kozłowska, K. Bäumer, and Ch. Kleeberg, *Physica B* **254**, 84 (1998).
- [8] H. Kang, P. Mandai, I. V. Medvedeva, J. Liebe, G. H. Rao, K. Bäumer, A. Poddar, and E. Gmelin, *J. Appl. Phys.* **83**, 6977 (1998).
- [9] J. Tang, T. Matsumoto, T. Furubayashi, T. Kosaka, and S. Nagata, Y. Kato, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 1363(1998).
- [10] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Nature* **434**, 364(2005).
- [11] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E.-W. Schedit, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, V. Tsurkan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116401(2004).
- [12] T. Ogasawara, K. Ohgishi, Y. Tomioka, K. S. Takahashi, H. Okamoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087202(2005).
- [13] 손배순, 김삼진, 김철성, *한국자기학회지* **14**, 33(2004).

The Effect of Non Magnetic Ion Substitution for the $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In}$) by Mössbauer Spectroscopy

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

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

(Received 19 January 2006, in final form 5 February 2006)

The sulphur spinel $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In}$) have been studied with Mössbauer spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), and vibrating sample magnetometer. The XRD patterns for samples $\text{FeCr}_{2-x}\text{M}_x\text{S}_4$ ($M=\text{Ga, In}$; $x=0.1, 0.3$) reveal a single phase, which the Ga and In ions are partially occupied to the tetrahedral (A) site. The Néel temperature for the Ga substituted samples increases from 180 to 188 K, with increase from $x=0.1$ to 0.3. While, it decreases from 173 to 160 K, for the In substituted samples of the $x=0.1$ and 0.3, respectively. The Mössbauer spectra were collected from 4.2 K to room temperature. We have analyzed the Mössbauer spectra using eight Lorentzian lines fitting method for the $\text{FeCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ ($x=0.1$) at 4.2 K, yielding the following results; $H_{\text{hf}}=146.0$ kOe, $\Delta E_Q=1.88$ mm/s, $\theta=36^\circ$, $\phi=0^\circ$, $\eta=0.6$, and $R=1.9$. The Ga ions enter into the both sites octahedral (B) and tetrahedral (A), simultaneously the same amounts of Fe ions migrate from the A to the B site, this result is an agreement with XRD results, too. The ΔE_Q of the A and B site in Mössbauer spectra of the samples $\text{FeCr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{S}_4$ ($x=0.3$) are 0.83 and 2.94 mm/s, respectively. While they are 0.56 and 2.36 mm/s for the $\text{FeCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ ($x=0.3$). It is noticeable that the ΔE_Q for the Ga doped samples are larger than that of the corresponding In doped samples, in spite of the larger ionic radius for In ions. The bond lengths of Cr-S, for the Ga and In doped samples ($x=0.3$) are found to be 2.41 and 2.43 Å, respectively. We interpret that the larger covalence effect from the smaller bond length induces a large asymmetric charge distribution. Finally, it gives a large quadrupole interaction.

Key words : chalcogenide spinel, Mössbauer spectroscopy, electric quadrupole interaction