

## Chromite 물질의 자기상호작용에 관한 뫼스바우어 분광연구

최강릉 · 김철성\*

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2007년 1월 12일 받음, 2007년 2월 12일 최종수정본 받음)

최근 geometrical frustration 현상 및 멀티페로의 효과가 Cr 이온의 나선 스펀 구조에 기인하는 것으로 해석되고 있다. 이에 본 연구에서는 Cr 이온 자리에 Fe을 치환하여  $\text{CoCrFeO}_4$ 를 제조하였고, Mössbauer 분광법에 의해 자기적 미세 구조의 상관관계를 연구하였다. 줄겔법을 이용하여  $Fd3m$ 의 cubic 스피넬 구조를 갖는  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$  단일상을 합성하였고, Rietveld 법에 의한 분석결과 격자상수는  $a_0 = 8.340$ 에서  $8.377 \text{ \AA}$ 로 증가 하였으며, Cr, Fe 이온은 모두 팔면체 구조에 위치하는 것으로 분석되었다. 자기 상전이 온도는  $T_N = 97 \text{ K}$ 에서  $320 \text{ K}$ 로 증가하였으며, 상호작용의 변화에 따라서 field cooled 온도에 따른 자화 곡선의 변화를 관측하였다. Mössbauer 스펙트럼 분석결과  $4.2 \text{ K}$ 에서 공명흡수선에 대한 초미세자기장( $H_{\text{eff}}$ ) 값은 각각  $507, 492 \text{ kOe}$  정도로 나타났으며, 이성질체 이동치( $\delta$ )는  $0.33, 0.34 \text{ mm/s}$  정도로 Fe 이온상태가 둘 다 +3 가의 이온상태임을 알 수 있었다.

주제어 : 기하학적 좌절(geometrical frustration), 크롬스피넬, 뫼스바우어

### I. 서 론

최근  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  물질에서 geometrical frustration 현상에 따른 연구를 비롯하여[1],  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  물질에서 멀티페로의 효과가 나타남[2]에 따라,  $\text{MCr}_2\text{O}_4$ (M = transition metal) 물질들에 대하여 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 현상들은 모두 팔면체구조에 있는 Cr 이온의 자기적 거동 및 상태에 따라서 이루어진다. 또한  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  물질의 경우 대부분이 모두 정스피넬 구조를 가지며, 준강자성 성질을 바탕으로 한 나선구조의 자기적 거동을 보인다. 이러한 현상들을 보다 명확하게 밝히고, Cr 이온 대신에 이온 반경 크기가 비슷한 Fe 이온의 치환에 따른 상호작용의 변화를 관찰하기 위하여,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  물질에 Fe 이온을 1:1 비율로 치환한 물질을 줄겔법으로 제조하였다. 이를 x-선 회절장치(XRD), SQUID magnetometer, 진동자화율 측정기(VSM), Mössbauer 분광기 등을 통하여 분석하였다.

### II. 실험 방법

줄겔법을 이용한  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$  물질들을 제조하기 위한 출발물질로는 순도 99.9% 이상의 Co acetate, Cr nitrate 및 Fe acetate를 이용하였다. 초산, 에탄올 및 증류수의 혼합용매에 적정 당량비로 혼합하여 용해시킨 후 최종적으로 0.2몰 농도의 졸을 제조하였으며,  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조한 다음 이를 적정온도에서 유기물을 증발시킨 다음 고온에서 열

처리하여 단일상의  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$  물질들을 제조하였다. 이렇게 만들어진  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$  물질들에 대한 구조적 특성과 결정성을 확인하기 위하여  $\text{CuK}\alpha$  선을 이용한 x-선 회절(Philips, X'Pert) 실험으로 그 결정구조를 확인 하였다.  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCrFeO}_4$  물질들의 자성특성은 SQUID, VSM을 이용하여 온도에 따른 자기적 거동을 관찰하였으며, Mössbauer 분광기를 통하여 양이온들의 미시적인 거동에 대하여 관찰하였다[3].

### III. 실험결과 및 고찰

줄겔법으로 제조된  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  및  $\text{CoCrFeO}_4$  분말들의 결정 구조를 확인하기 위하여 x-선 회절도를 취하였고, 이때 모든 시료들은 2차상이 존재하지 않는 순수한 spinel 구조를 확인할 수 있었다. 회절강도의 분석을 위하여 Rietveld 방법에 의한 Fullprof 컴퓨터 분석프로그램을 이용하였으며, 분석 시 사용한 피크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석 하였다. 결정구조는 space group이  $Fd3m$ 인 Cubic 구조로 분석되었다. 격자상수는  $a_0 = 8.340 \text{ \AA} \sim 8.377 \text{ \AA}$ 로 증가하였으며, 산소이온의 위치 파라미터는  $x = 0.261$ 에서  $0.264$ 로 분석되었다. 분석 시 고려한 양이온의 분포에 따라 각각의 이온들에 대한 위치 파라미터를 바탕으로 site 선호도 및 점유도를 분석하였다. 이렇게 얻어진 파라미터를 바탕으로 하여 밀러지수를 구한 다음 이를 Fig. 1에서와 같이 나타내었다. 또한  $\text{CoCrFeO}_4$  물질의 경우 분석된 구조인자값( $R_F$ ), Bragg 인자( $R_B$ ) 값은 각각 3.17%와 3.67%로 profile 정련시 고려되는 Bragg 인자 및 구조인자 값이 비교적 정확한 값 이내에 들어

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

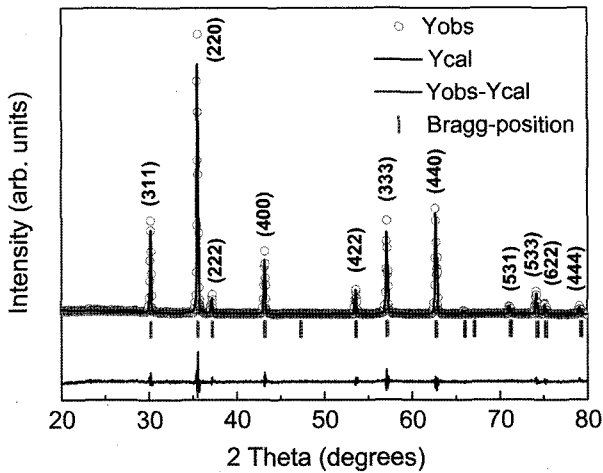


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CoCrFeO<sub>4</sub> at room temperature.

음을 알 수 있다. 또한 이렇게 얻어진 위치 파라미터들을 바탕으로 양이온과 산소이온간의 이온 결합길이를 구한 결과, Co-O 이온간의 결합길이는 1.959~1.976 Å으로 Cr, Fe-O 이온간의 결합길이는 1.998~2.005 Å으로 변함을 알 수 있었다.

Fig. 2, 3에서 보이는 바와 같이 SQUID magnetometer 및 VSM을 이용하여 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoCrFeO<sub>4</sub> 시료에 자화 곡선의 측정은 먼저 자기장을 인가하지 않고 시료를 저온까지 온도를 내린 후 100 Oe의 자장 하에서 온도를 올리며 자화 곡선(ZFC : Zero field cooling)을 측정하였으며, 이를 다시 100 Oe의 외부 자기장 하에서 온도를 내리며 자화 곡선(FC : Field cooling)을 측정하였다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 28 K 부근에서의 스핀 재정렬현상으로 보여지는 거동을 비롯하여 97 K 에서 Néel 온도를 갖는 준강자성 거동을 보임을 확인 할 수 있었으며, 또한 ZFC data

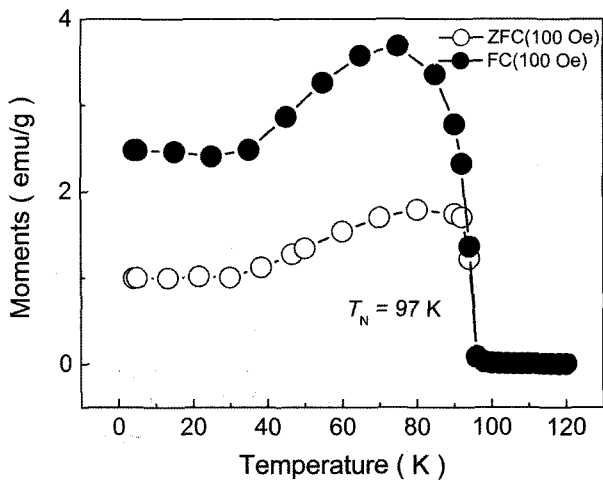


Fig. 2. Temperature dependence magnetization curves of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with 100 Oe applied fields under zero field cooled and field cooled by SQUID magnetometer.

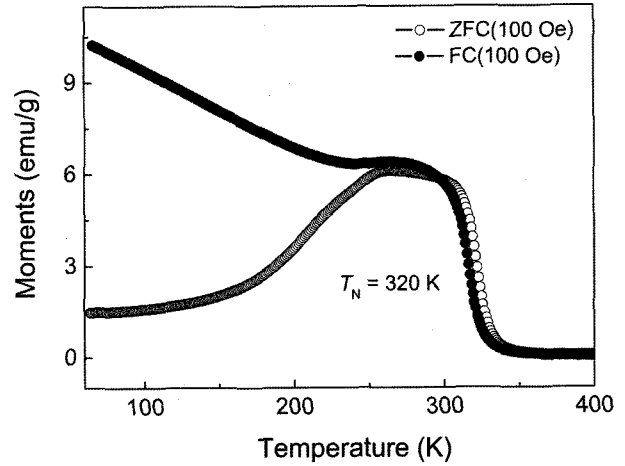


Fig. 3. Temperature dependence magnetization curves of CoCrFeO<sub>4</sub> with 100 Oe applied fields under zero field cooled and field cooled by VSM.

와 FC data의 형태는 같으나 자화값의 차이만을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 보이는 CoCrFeO<sub>4</sub>의 경우 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 비하여 매우 높은 Néel 온도를 보이고 있다. 이는 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 Néel 온도가 780 K으로[4] 매우 높기 때문에 나타난 결과로 볼 수 있으며, 이는 Cr 이온 대신에 Fe 이온이 치환됨에 따른 상호작용의 변화에 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한 이러한 상호작용의 변화로 인하여 ZFC data와 FC data의 경우 온도가 하강함에 따라서 점차 벌어지는 현상을 보이는데 이는 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 보이는 거동과는 다른 현상을 나타낸다. CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 weak geometrical frustration 현상을 보인다는 발표[5]가 있다. 그러나 Fe 이온이 치환됨에 따라서 이러한 geometrical frustration 현상은 사라지고, 재정렬된 스핀 유리화 현상처럼 보이는 FC data의 변화된 거동이 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상을 보다 명확히 규명하기 위하여 Mössbauer 분광실험을 통하여 미시적 자성 이온의 거동에 대하여 살펴보았다.

Fig. 4는 CoCrFeO<sub>4</sub> 시료의 온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 보여주고 있다. 실험에 의해 측정된 각각의 스펙트럼들은 CoCrFeO<sub>4</sub> 내에서의 <sup>57</sup>Fe가 자기적 성질을 띠는 상태로 존재함을 보여주는 날카로운 6개의 공명흡수선(sextet)이 서로 다른 두 개로 나타남을 알 수 있다. 4.2 K에서 각각의 공명 흡수선에 대한 초미세자기장(H<sub>hf</sub>) 값은 각각 507, 492 kOe 정도로 나타났으며, 이성질체 이동치(δ)는 0.33, 0.34 mm/s 정도로 Fe 이온상태가 둘 다 +3 가의 이온상태임을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 하여 철 이온 둘 모두 B-site에 위치함을 알 수 있으며, 이는 앞서 제시한 XRD data에서의 결과값과 같으며, Fe 이온 둘 모두 Fe +3가의 high spin 상태임을 알 수 있다. 이러한 저온에서의 2가지의 상이한 철

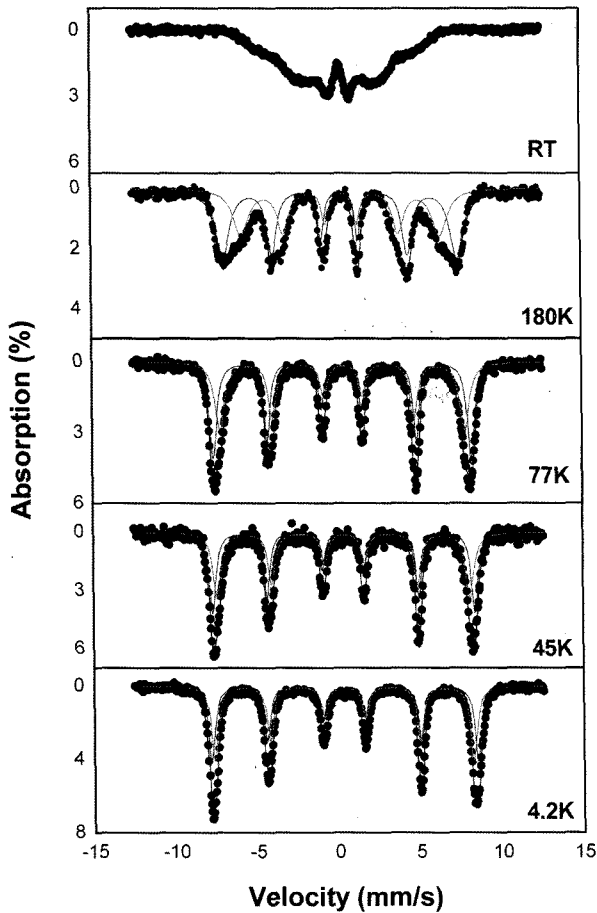


Fig. 4. Mössbauer spectra of CoCrFeO<sub>4</sub> at various temperatures.

이온의 거동은 B site 내에서의 양이온들의 거동이 서로 다른 방향으로 거동함에 따른 결과로 [001] 축 방향으로부터 서로 일정각도만큼 다르게 기울어져서 거동함에 따른 결과이다[2]. 또한 온도가 증가함에 따라서 공명흡수선이 급격하게 변화함을 볼 수 있는데, 이는 앞서 관측한 FC data에서 보이는 바와 같이 Fe가 치환된 CoCrFeO<sub>4</sub> 물질은 weak geometrical frustration에 의한 결정장에 의한 구속보다 자유로운 형태를 지남에 따라 Mössbauer 스펙트럼이 넓은 형태를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 저온에서는 2개의 sextets가 존재하나 온도가 상승함에 따라서 임의적으로 분포하였던 Fe 자성이온 주변에 존재하는 이온의 분포와 관련하여 line broadening이

나타난다. 이는 저온영역에서는 격자진동에 의한 기여분이 작았으나, 온도 상승에 따라 격자 진동이 커지고 이에 따른 격자진동 기여분이 커지게 되어 line broadening이 나타나는 것으로 해석된다.

## VI. 결 론

CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질에 Cr 이온대신에 이온 반경이 비슷한 Fe 이온 치환에 따른 상호작용의 변화를 관찰하기 위하여 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질에 Fe 이온과 Cr 이온과의 비율이 1:1이 되도록 치환한 물질을 졸겔법으로 제조한 후, 이를 x-선 회절장치(XRD), SQUID magnetometer, 진동자화율 측정기(VSM), Mössbauer 분광기 등을 통하여 분석하였다. CoCrFeO<sub>4</sub> 물질의 XRD 패턴은 cubic-spinel 구조임을 알 수 있었으며, Mössbauer 스펙트럼과 함께 Fe 이온이 B-site 내에 모두 위치함을 알 수 있었다. 또한 VSM 을 통한 FC data에서 보이는 바와 같이 거시적인 자성특성은 철이 치환됨에 따라서 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 다른 모습을 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, 이에 따라서 weak geometrical frustration 현상이 사라진 형태의 거동을 보임을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구 개발 사업(21st Century Frontier R & D program), 수소에너지 사업단의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T. H. Kim, and S.-W. Cheong, *Nature*, **418**, 856 (2002).
- [2] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 207204 (2006).
- [3] S. W. Lee and C. S. Kim, *J. of Magnetism*, **10**, 5 (2005).
- [4] 이승화, 김철성, *한국자기학회지*, **6**, 67 (1996).
- [5] K. Tomiyasu, J. Fukunaga, and H. Suzuki, *Phys. Rev. B*, **70**, 214434 (2004).

## Mössbauer Studies of Changed Interaction on Cr Ions in Chromite

Kang Ryong Choi and Chul Sung Kim\*

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

(Received 12 January 2007, in final form 12 February 2007)

ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> shows geometrically frustrated magnet. Recently, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been investigated for multiferroic property and dielectric anomalies by spin-current model. Polycrystalline CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoCrFeO<sub>4</sub> compounds were prepared by wet-chemical process. Crystallographic and magnetic properties of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoCrFeO<sub>4</sub> were investigated by using the x-ray diffractometer (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM), superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID), and Mössbauer spectroscopy. The crystal structure was found to be single-phase cubic spinel with space group of *Fd3m*. The lattice constants of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoCrFeO<sub>4</sub>  $a_0$  were determined to be 8.340 and 8.377 Å, respectively. The ferrimagnetic transition temperature for the both samples were observed at 97 K and 320 K. The Mössbauer absorption spectra at 4.2 K show that the well developed two sextets are superposed with small difference of hyperfine field ( $H_{hf1} = 507$  and  $H_{hf2} = 492$  kOe). Isomer shift values ( $\delta$ ) of the two sextets are found to be 0.33 and 0.34 mm/s relative to the Fe metal, respectively, which are consistent with the high spin Fe<sup>3+</sup> charge state.

**Keywords :** geometrical frustration, chromite, Mössbauer