

## Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 물질의 초미세자기장 연구

최강룡 · 김삼진 · 김철성\*

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

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 1월 29일 최종수정본 받음)

AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(A, B) = Transition Metal, X = O, S, Se) 물질에서의 8면체 자리의 이온 거동과 4면체 자리 이온과의 상호작용에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 4면체 자리에 비자성 이온인 Zn 이온을 치환함에 따른 자기구조의 변화를 관측하여 8면체 자리의 자기구조를 분석하고자 하였다. Cr 이온의 일부를 Fe로 치환한 [Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>]<sub>A</sub>[Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>의 Néel 온도( $T_N$ )는 90 K로 CoCr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 비하여 감소하였다. 4.2 K에서의 초미세자기장값의 분석결과, 초미세자기장값의 작은 차이를 보이는 잘 분리된 2-set 형태로 나타났으며, CoCr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>의 초미세자기장값은 488, 478 kOe 인데 반하여, Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>의 초미세자기장값은 B<sub>1</sub> = 486, B<sub>2</sub> = 468 kOe으로 나타났다. Zn 이온의 치환에 따라서 초미세자기장값의 변화를 알 수 있었다. 이러한 결과로 인하여, Zn 이온이 x = 0.1 치환된 물질의 경우, 스핀재정렬온도( $T_S$ )가 18 K으로 감소함을 알 수 있다.

주제어 : 스피넬, chromite, 뫼스비우어 분광법, 초미세자기장

### I. 서 론

AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(A, B = Transition Metal, X = O, S, Se) 물질들은 8면체 자리의 이온 거동과 4면체 자리 이온과의 상호작용에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다[1-4]. MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질의 경우 대부분이 정스피넬 구조를 가지며, 준강자성 성질을 바탕으로 한 나선구조의 자기적 거동을 보인다. 특히 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 물질의 경우 이러한 나선구조에 의한 상호작용에 의한 자기적 정렬에 따른 효과에 의한 다강체 성질의 발현이 관측되고 있으나, 그 값이 대략 2 μC/m<sup>2</sup> 로 매우 작은 값을 나타냄을 알 수 있다[2]. 이에 본 연구에서는 4면체 자리에 비자성 이온인 Zn 이온을 치환함에 따른 자기구조의 변화를 관측하여, 8면체 자리의 자기구조를 분석하고 조절함으로써 다강체 성질에 대한 메커니즘을 연구하고자 하였다. 또한 미시적인 자기적 구조를 분석하기 위하여 Cr 이온 자리에 Fe를 치환하여 Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였고, 이를 X-선 회절장치(XRD), 진동자화율 측정기(VSM), Mössbauer 분광기등을 통하여 분석하였다.

### II. 실험 방법

졸겔법을 이용한 Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 물질을 제조하기 위한 출발물질로는 순도 99.9% 이상의 Co acetate, Zn nitrate, Cr nitrate 및 Fe isotope 를 이용하였다. 출발물질들을 초산, 에탄올을 첨가하여 80 °C 에서 교반 한 후 가수분

해 및 중축합 반응을 위하여 증류수를 혼합용매에 용해시킨 후 최종적으로 0.2몰 농도의 졸을 제조하였으며, 이를 120 °C 에서 건조한 다음, 400 °C 온도에서 유기물을 증발시킨 후 1000 °C에서 열처리하여 단일상의 Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 물질을 제조하였다. Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 물질에 대한 결정구조를 확인하기 위하여 CuKα 선을 이용한 X-선 회절(Philips, X'Pert) 실험을 실행하였다. 자성특성은 VSM을 이용하여 온도에 따른 자기적 거동을 관찰하였으며, Mössbauer 분광기를 통하여 극저온에서의 양이온들의 미시적인 거동에 대하여 관찰하였다[5].

### III. 실험결과 및 고찰

Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 분말의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절도를 취하였고, 단일상의 스피넬 구조를 확인할 수 있었다. 회절강도의 분석을 위하여 Fullprof 분석프로그램을 이용하여 Rietveld 방법에 의한 분석을 하였으며, 분석시 사용한 피크의 모양은 Pseudo-Voigt 함수에 맞추어 분석하였다. 결정구조는 공간 그룹이 Fd3m 인 입방정형 구조로 분석되었다. 격자상수는  $a_0 = 8.328 \text{ \AA}$ 이며, 산소이온의 위치 파라미터는  $x = 0.261$ 로 분석되었다. 양이온의 분포를 분석한 결과 Co, Zn 이온은 4면체 자리에 Cr, Fe 이온은 8면체 자리에 위치하였다. 이렇게 구해진 각각의 이온들에 대한 위치 파라미터, site 선호도 및 점유도를 결정하였다. 결과에 의한 데이터들 Fig. 1에 밀러지수와 Bragg 포지션으로 나타내었다. 정렬 결과 Co<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Cr<sub>1.98</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> 물질의 경우, 분석된 구조 인자값( $R_F$ ), Bragg 인자( $R_B$ ) 값은 각각 2.97%와 3.07%로

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

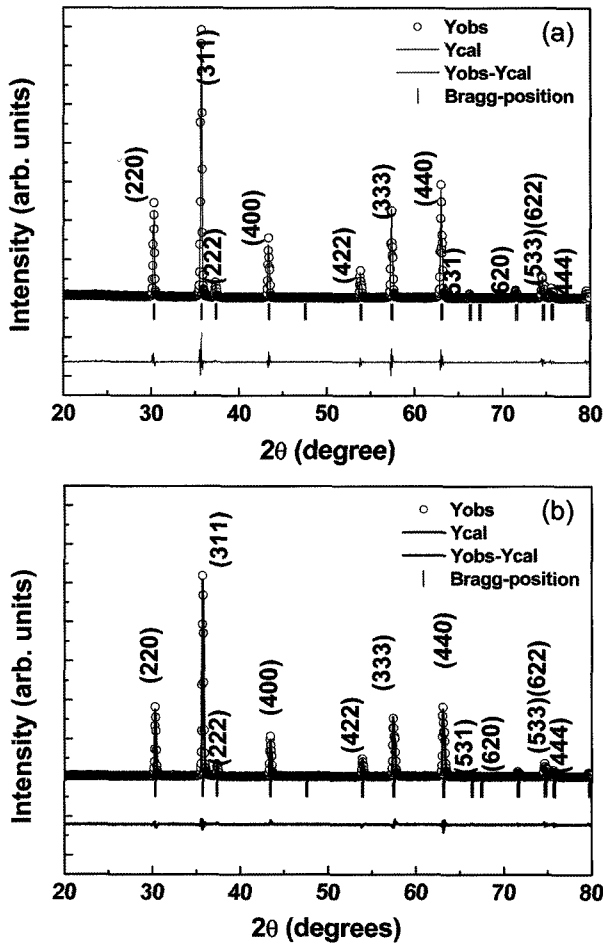


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  and (b)  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  at room temperature.

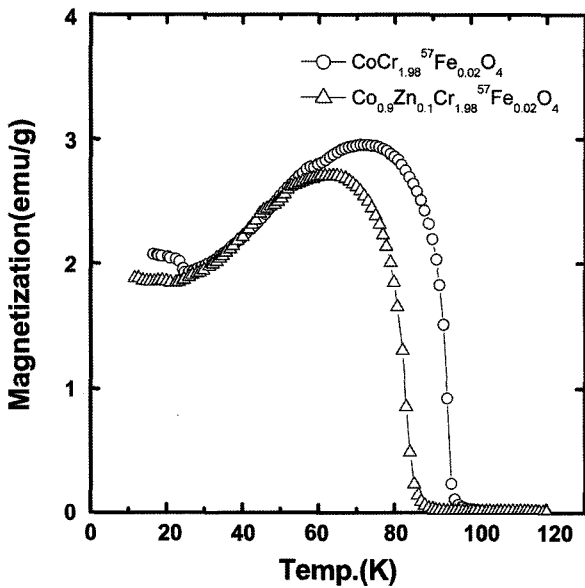


Fig. 2. Temperature dependence of zero field cooled magnetization curves for  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  and  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  with 100 Oe applied fields by VSM.

profile 정련시 고려되는 Bragg 인자 및 구조인자 값이 양호한 결과를 얻었다. 또한 Cr 이온과 산소이온간의 이온 결합 길이를 구한 결과, Cr1-O 이온간의 결합길이는 3.445 Å로, Cr2-O 이온간 결합길이는 3.663 Å로 나타났다. 이로 인하여 Cr 이온의 경우 산소이온과 서로 다른 길이를 갖게 되어 Cr 이온의 자기적 거동이 다른 두 가지 형태를 나타내는 현상을 설명할 수 있다.

Fig. 2는 VSM을 이용하여  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  시료를 외부자기장의 영향을 받지 않고 극저온상태까지 내린 후에 100 Oe의 외부자기장을 가한 후 서서히 온도를 올리면서 자화곡선(ZFC: Zero field cooling)을 측정한 것을 나타낸다. 일반적인 스피넬구조를 갖는 준강자성의 경우 8면체 자리에 위치한 이온과 4면체 자리에 위치한 이온이 반강자성 상호작용을 하는데 반하여,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  물질의 경우 Co 이온이 나선구조를 갖는 경사진 형태의 Cr 이온과 반강자성 상호작용을 하지만, 다른 Cr 이온과는 강자성 상호작용을 하는 것으로 보고되어 있다[2]. Fig. 2에서 보는 바와 같이,  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 의 경우 28 K 부근에서의 스핀 재정렬현상으로 보여지는 거동이 매우 확실하게 보이는데 반하여 Zn가 치환됨에 따라 이

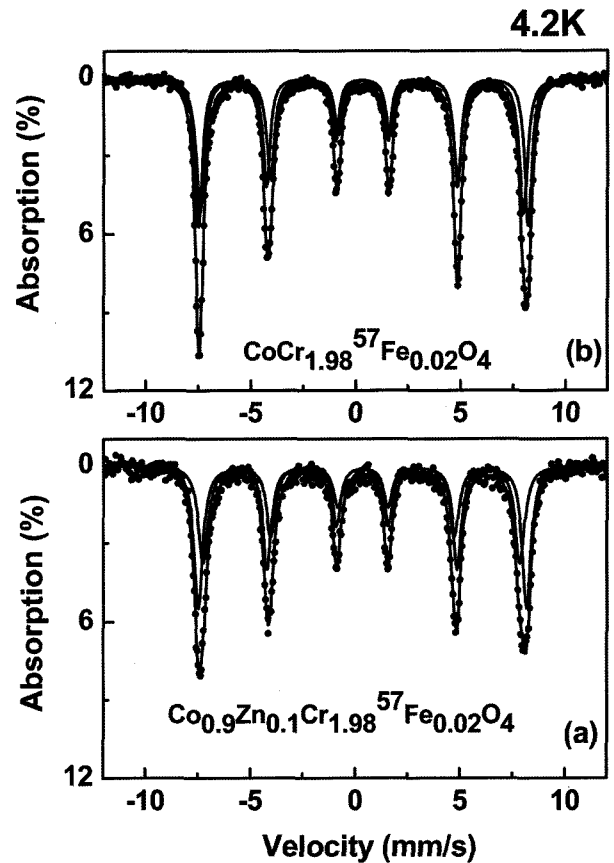


Fig. 3. Mössbauer spectra of (a)  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  and (b)  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  at 4.2 K.

러한 스핀 재정렬 현상이 매우 약해짐을 알 수 있다. 이는 4면체 자리에 Zn 이온이 치환됨에 따라서 8면체 자리와 인접한 Cr 이온과의 상호작용이 Cr-Co 간의 상호작용에서 Cr-Zn의 상호작용에 의한 영향을 받아 Cr 이온의 자기거동이 변화하기 때문임을 알 수 있다. 또한 비자성 이온의 치환에 따라서 Néel 온도는 90 K으로  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  보다 낮아진 것을 알 수 있다. 이러한 현상을 보다 명확히 규명하기 위하여 Mössbauer 분광실험을 통하여 미시적 자성 이온의 거동에 대하여 살펴보았다.

Fig. 3은 (a)  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  및 (b)  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  시료의 4.2 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 보여 주고 있다. 실험에 의해 측정된 각각의 스펙트럼들은 각각의 물질내에서의 Fe 이온들의 거동이 날카로운 6개의 공명흡수선(sextet)을 보이고 서로 다른 두 개로 나타남을 알 수 있다. 4.2 K에서  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  물질의 공명흡수선에 대한 초미세자기장( $H_{hf}$ ) 값인 각각 486, 468 kOe 정도로 나타났으며, 이는  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  물질의 초미세자기장( $H_{hf}$ ) 값은 각각 488, 478 kOe에 비하여 변화된 값을 나타냄을 알 수 있다. 이성질체 이동치( $\delta$ )는 두 시료 모두 0.3 mm/s 정도로 Fe 이온상태가 모두 +3 가의 이온상태임을 알 수 있다.

$\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 의 흡수율보다  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 에서의 흡수율이 작은 이유는 Zn 치환에 따라서 포화자화값의 감소 및 4면체 자리와 8면체 자리와의 교환작용의 변화를 가져오게 되고, 이로 인하여 8면체 자리에 있는 Fe 이온들의 거동의 변화를 가져옴에 따른 결과로 볼 수 있다. 특히 주목할 만한 점은 하나의 초미세자기장값의 변화가 Zn의 치환에 따라서 크게 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이는 8면체 자리 내에서의 Fe 이온들의 거동이 서로 다른 방향으로 거동함에 따른 결과로 [001] 축 방향으로부터 서로 일정각도만큼 다르게 기울어져서 거동하는 두 가지 형태의 Fe 이온들 중 Zn 이온과 인접한 Fe 이온의 상호작용의 변화를 가져오는 것에 기인한 것으로 해석할 수 있다.

앞선 실험 결과에서 보이는 바와 같이 극저온에서의 결맞지 않는 상태(incommensurate)에 보이는 자기거동이 28 K 부근에서의 스핀이 재정렬하면서 나타나는 현상이  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 에 비하여 Zn 이온이 치환됨에 따라 18 K으로 그 온도가 낮아지게 되고, 매우 약해지는 것을 볼 수 있다. Zn 이온의 치환에 따른 4면체 자리와 8면체 자리의 상호작용의 변화 및 8면체 자리의 이온들의 거동의 변화를 가져오게 된다. 이러한 변화는 일정한 각도만큼 다르게 기울어져 거동하는 두 가지 형태의 Fe 이온들 중 하나의 이온에 강하게 작용되기 때문임

을 알 수 있다. 또한 결맞지 않는 상태(incommensurate)의 거동을 보이는 8면체 자리의 양이온들의 거동이 4면체 자리의 이온과 강하게 결합되어 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

$\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 를 졸겔법을 이용하여 제조하였고, VSM 및 피스비우어 분광법에 통한 자기적 미세 구조의 상관관계를 연구하였다. 온도에 따른 자기적 거동의 변화를 관측할 수 있었으며, 극저온에서의 초미세자기장값의 분석결과 2-set 형태로 나타났다.  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 의 초미세자기장값은 488, 478 kOe 인데 반하여,  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 의 초미세자기장값은 486, 468 kOe으로 하나의 초미세자기장값만이 크게 변화하는 것을 관측하였다. 이는 8면체 자리 이온 중 하나의 특징이온이 다른 이온에 비하여, 4면체 자리의 이온과 크게 상호작용하고 있음을 알 수 있다. 극저온에서의 결맞지 않는 상태(incommensurate)에 보이는 자기거동이 28 K 부근에서의 스핀이 재정렬하면서 나타나는 현상이  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$ 에 비하여 Zn 이온이 치환됨에 따라 매우 약해지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Zn 이온의 치환에 따른 4면체 자리와 8면체 자리의 상호작용의 변화 및 8면체 자리의 이온들의 거동의 변화를 가져오기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 KOSEF (R01-2007-000-20667-0) 의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] S. -W. Cheong and Maxim Mostovoy, Nature Material, **6**, 13 (2007).
- [2] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., **96**, 207204 (2006).
- [3] M. Matsuda, H. Ueda, A. Kikkawa, Y. Tanaka, K. Katsumata, Y. Narumi, T. Inami, Y. Ueda, and S.-H. Lee, Nature Physics, **3**, 397 (2007).
- [4] J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett., **98**, 147203 (2007).
- [5] K. R. Choi, S. B. Kim, and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **101**, 09M105, (2007).

## The Study of Hyperfine Fields for $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$

Kang Ryong Choi, Sam Jin Kim, and Chul Sung Kim\*

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

(Received 15 January 2008, in final form 29 January 2008)

$\text{AB}_2\text{X}_4$  (A, B = Transition Metal, X = O, S, Se) are cubic spinel normal ferrimagnets, in which M ions occupy the tetrahedral sites and Cr ions occupy the octahedral sites. Recently, they have been investigated for behaviour of B site ions and A-B interaction. Polycrystalline  $[\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}]_A[\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}]_B\text{O}_4$  compound was prepared by wet-chemical process. The ferrimagnetic transition was observed around 90 K. Mössbauer absorption spectra at 4.2 K show that the well-developed two sextets are superposed with small difference in hyperfine fields ( $H_{hf}$ ). The hyperfine fields of  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$  were determined to be 488, 478 kOe and 486, 468 kOe, respectively. We notice that the one of the magnetic hyperfine field values changes with Zn ion substitution. These results suggest the incommensurate states and spin-reorientation temperature ( $T_S=18$  K) changes with Zn ions substitution below spin-reorientation temperature ( $T_S=28$  K) of  $\text{CoCr}_{1.98}^{57}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_4$

**Keywords :** spinel, chromite, Mössbauer spectroscopy, hyperfine field