

구리-철-크롬 산화물에서의 전기사중극자 상호작용

서승욱

한국원자력연구원 원자력화학연구센터, 대전광역시, 305-353

최은정*

건양대학교 안경광학과, 대전광역시 서구 가수원동 685, 302-718

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

준강자성체 구리-철-크롬 산화물 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 을 제조하여 액체질소 온도에서부터 실 온도까지의 범위에 대한 피스바우어 분광실험을 하였다. 실 온도는 355 K로 측정되었으며, 실 온도 이상에서의 전기사중극자 상호작용의 크기인 사중극자 분열값은 0.50 mm/s인 반면, 실 온도 이하에서의 사중극자 이동값은 실험오차 범위 내에서 0.00 mm/s이었다. 이러한 전기사중극자 상호작용에 대한 겹보기 불일치 현상은 자기적 초미세 자기장이 전기장 기울기 텐서의 주축에 대하여 무작위로 배열된다는 모델을 이용하면 설명될 수 있다.

주제어 : 피스바우어, 실 온도, 전기사중극자 상호작용, 초미세 자기장

I. 서 론

산화물 페라이트 중의 하나인 구리 페라이트(CuFe_2O_4)는 격자상수가 $a_0 = 5.873 \text{ \AA}$, $c_0 = 8.555 \text{ \AA}$ 인 정방형 스피넬 구조를 갖는 물질이다[1]. 이 구조 내에서 금속 원자인 철 원자의 절반은 사면체 자리(A 자리)를, 그리고 나머지 철 원자의 절반은 구리 원자와 더불어 팔면체 자리(B 자리)를 차지하고 있는 역배열 분포 $\text{Fe}^A[\text{CuFe}]^B\text{O}_4$ 를 하고 있다. 이 화합물은 시료를 제조할 때 760 °C 이상에서 급속 냉각시키면 격자상수가 $a_0 = 8.383 \text{ \AA}$ 인 입방형 스피넬 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[2]. 피스바우어 분광실험 결과에 의하면 정방형 스피넬 구조를 갖는 구리 페라이트는 약 400 K를 기점으로 A 자리와 B 자리에 있는 원자들 간에 원자 이동(atomic migration)이 일어나기 시작해서 온도가 상승함에 따라 그 비율이 증가하다가 약 675 K에 이르면 포화되는 것으로 알려져 있다[3]. 이 때 A 자리의 약 57%에 해당하는 철 원자들이 B 자리로 이동된다.

구리 크로마이트(CuCr_2O_4)는 격자상수가 $a_0 = 8.52 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.80 \text{ \AA}$ 인 입방 스피넬에 가까운 정방형 스피넬 구조를 갖는 화합물이다[4]. 이 구조 내에서 구리 원자는 A 자리를, 그리고 크롬 원자는 B 자리를 차지하는 정배열 분포 $\text{Cu}^A[\text{Cr}_2]^B\text{O}_4$ 를 하고 있다. 이 물질은 자기적 질서가 소멸되는 실 온도가 135 K인 강자성체로 알려져 있다[5]. 중성자 회절실험 연구 결과에 의하면 Cu와 Cr에 대한 전하 상태는 각각 Cu^{2+} 와 Cr^{3+} 이다[6]. CuCr_2O_4 에서 Cr^{3+} 을 Fe^{3+} 으로 치환시키면 구조

는 입방 스피넬 구조로 변하며, 치환된 Fe^{3+} 은 A 자리를 차지해서 B 자리의 Cr^{3+} 와 초교환 상호작용을 일으켜 자기적 질서가 소멸되는 실 온도를 상승시켜 주는 효과가 있다[7].

본 연구에서는 CuFe_2O_4 과 CuCr_2O_4 의 혼합 화합물 중의 하나인 구리-철-크롬 산화물 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 에서 관측된, 자기적 질서 소멸 온도 평가기준이 되는 실 온도 이하와 이상에서의 전기사중극자 상호작용 크기에 대한 불일치의 원인을 설명하는데 있다. 연구 도구로는 피스바우어 분광법이 이용되었으며 스펙트럼이 취해진 온도는 77 K에서부터 자기적 질서가 사라지는 실 온도(355 K) 이상까지이다.

II. 실험 방법

구리-철-크롬 산화물 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 은 다음과 같은 산화물의 고온 합성법으로 제조하였다. 합성에 사용된 출발물질은 각각 99.995 %, 99.999 %, 99.999 %의 Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 분말이다. 우선, 각 물질들을 공기 중에서 350 °C로 30분간 가열하여 습기를 제거시킨 후, 적정당량비로 혼합시켜 미노에 곱게 갈고 수압기에 의해 6,000 kg/cm²의 압력으로 압축하여 알약모양으로 만든 다음 석영관 내에 진공 봉입하였다. 열처리 1000 °C에서 24시간 가열하여 1차 시료를 제조하였다. 이와 같은 시료는 균질성에 문제가 있을 수 있으므로 재차 미노로 곱게 갈고 알약모양으로 찍어낸 다음 위와 같은 방법으로 열처리를 반복하였다. 최후의 단계에서는 시료의 온도를 매시 10 °C의 비율로 서서히 냉각시켰다.

본 실험에서 사용된 피스바우어 분광기는 등기속도 전기역학형으로 Austin Science Inc. 제품이다. 흡수체는 Boron-

*Tel: (042) 600-6331, E-mail: ejchoi@konyang.ac.kr

Nitride 판으로 분말시료를 막은 다음 Dewar에 부착하였다. 저온 실험에서 Dewar 내부는 rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 10^{-5} torr 이하의 진공상태를 유지시키고 액체질소 온도부터 측정하였다. 온도측정을 위해 저온에서는 Copper-Constantan 열전대를, 고온에서는 Chromel-Alumel 열전대를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 구리-철-크롬 산화물인 시료 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 에 대한 온도에 따른 뫼스바우어 스펙트럼이다. 자기적 질서가 소멸되는 온도인 널 온도는 355 K로 측정되었다. 널 온도 이상에서는 2개의 공명흡수선이 나타난다. 널 온도 이하에서의 온도 변화에 따른 스펙트럼 변화 추세를 살펴보면 82 K에서는 자기적 질서의 존재를 암시하는 6개의 공명흡수 스펙트럼이 비교적 날카롭게 나타난다. 하지만 그 선폭은 온도가 상승함에 따라 점점 넓어지고 있다. 이러한 온도 상승에 따른 선폭의 벌어짐 현상은 온도가 널 온도에 접근함에 따라 자기이방성 에너지가 감소하면서 시료의 전 영역에 걸친 열적 현상에

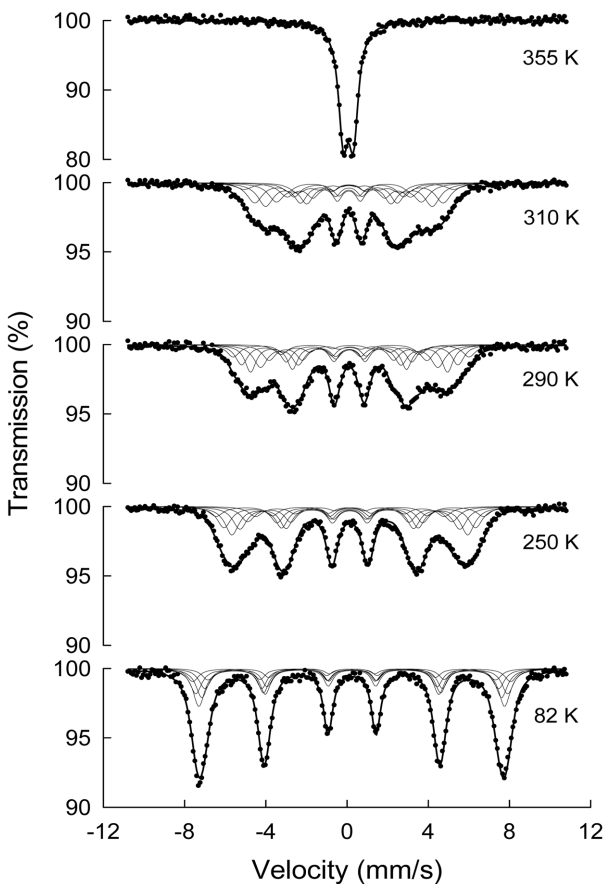


Fig. 1. Mössbauer spectra of $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ at various temperatures.

의한 자화의 반전이 나타나 결국에는 자기적 성질이 소멸된다는 초상자성 효과에 기인하는 것으로 해석될 수도 있다. 그러나 본 연구에서 측정된 스펙트럼에서는 초상자성 현상에서 나타나는 중요한 특징 중의 하나인 스펙트럼 중앙에서의 강한 공명흡수선이 관측되지 않고 있기 때문에 초상자성 효과는 없는 것으로 결론을 내렸다.

널 온도 이하에 대한 스펙트럼 분석은 컴퓨터를 사용하여 6개의 Lorentzian 선을 최소자승법으로 fitting 시켰는데 6개 선의 위치로는 전기시중극자 상호작용이 초미세상호작용에 비하여 상당히 약할 때 적용되는 식인

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \delta + E_Q + \frac{1}{2}(3g_1 + g_0)\mu_N H \\
 E_2 &= \delta - E_Q + \frac{1}{2}(g_1 + g_0)\mu_N H \\
 E_3 &= \delta - E_Q + \frac{1}{2}(g_0 - g_1)\mu_N H \\
 E_4 &= \delta - E_Q - \frac{1}{2}(g_0 - g_1)\mu_N H \\
 E_5 &= \delta - E_Q - \frac{1}{2}(g_1 + g_0)\mu_N H \\
 E_6 &= \delta + E_Q - \frac{1}{2}(3g_1 + g_0)\mu_N H
 \end{aligned} \tag{1}$$

을 사용하였다[8]. 여기서 $E_i(i=1, 2, 3, 4, 5, 6)$ 은 i 번째 공명흡수선의 위치를 나타내며, δ 는 이성질체 이동값, ΔE_Q 는 전기시중극자 이동값, H 는 초미세 자기장의 크기를 나타낸다. μ_N 은 핵마그네톤(nuclear magneton)이고, g_0 과 g_1 은 각각 ^{57}Fe 원자핵의 바닥준위와 제1들뜬준위의 g 인자 크기를 각각 나타낸다. E_Q 은 전기시중극자 상호작용으로 인한 스펙트럼의 이동값을 나타낸다.

실온에서의 이성질체 이동값은 0.29 mm/s로 측정되었다. 이 값은 Fe^{3+} 이온이 A 자리를 점유할 때 나타내는 대표적인 값이다[9]. 한편, Cr^{3+} 이온은 B 자리를 매우 선호한다[6]. 따라서 제조된 시료 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 에 대한 양이온의 분포는 다음과 같이 쓸 수 있다.



여기서 A 자리를 점유하는 모든 Fe 이온들은 4개의 최인접(nearest-neighbor) 산소 음이온과 12개의 차인접(next-nearest-neighbor) B 자리 양이온(Cu^{2+} 와 Cr^{3+})으로 둘러싸여 있고, B 자리의 이온들은 6개의 최인접(nearest-neighbor) 산소 음이온과 6개의 차인접(next-nearest-neighbor) A 자리 양이온(Cu^{2+} 와 Fe^{3+})으로 둘러싸여 있다. 이러한 경우 스펙트럼을 분석할 수 있는 방법은 여러 가지가 있을 수 있겠으나[10], 본 연구에서는 널 온도 이상 및 이하에서의 전기시중극자 상호작용의 불일치를 규명하는 것을 목적으로 하고 있으므로 B

자리의 양이온들이 무작위적으로 분포되어 확률적인 초미세 자기장 분포를 A 자리의 Fe 이온에 생성시킨다는 모델로서 스펙트럼을 분석하였다. 이 모델에 근거하면 12개의 차인접 B 자리에 개의 Cr^{3+} 과 개의 Cu^{2+} 이 존재할 확률은 다음과 같은 이항분포로 표현될 수 있다.

$$P(n) = \frac{12!}{n!(12-n)!} \left(\frac{1.1}{2}\right)^n \left(\frac{0.9}{2}\right)^{12-n} \quad (3)$$

분석을 할 때는 확률이 5% 이하가 되는 경우는 전체 스펙트럼에 대한 기여도가 작아 무시하였다. 그리고 5% 이상에 해당하는 6개의 각기 다른 A 자리의 공명흡수선만이 전체 스펙트럼을 구성한다는 부스펙트럼(subspectrum)의 개념을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서는 이와 같은 금속 양이온의 무작위적인 확률적 분포에 기인한 초미세 자기장의 분포를, 앞서 기술한 전기사중극자 상호작용이 초미세상호작용에 비하여 상당히 약하다는 가정과 함께 적용하여 스펙트럼을 최소자승법에 맞추어 분석하였다. Table I은 이러한 분석법에

Table I. Average values of magnetic hyperfine fields H , quadrupole shifts E_Q , and isomer shifts δ for $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ at various temperatures. δ is relative to the iron metal.

T (K)	H (kOe)	E_Q (mm/s)	δ (mm/s)
82	475	0.00	0.39
100	470	-0.01	0.38
150	451	-0.01	0.36
200	419	0.01	0.34
250	357	0.00	0.33
290	293	0.01	0.29
310	249	0.00	0.27

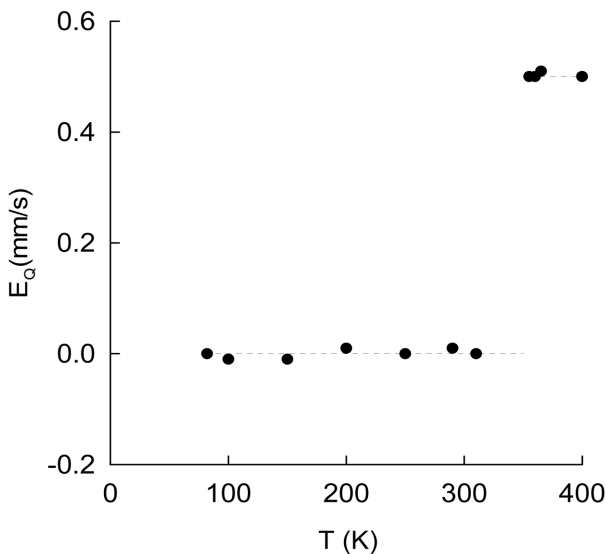


Fig. 2. Temperature dependence of the quadrupole shift for $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$.

의해 도출된 널 온도 이하에서의 결과이다. 한편, 널 온도 이상에서 나타나는 2중 스펙트럼에 대한 분석은 2개의 Lorentzian 공명흡수선을 이용한 최소자승법을 이용하여 실시하였다. 이로부터 얻어진 널 온도 이상에서의 전기사중극자 분열값은 0.50 mm/s이다.

Fig. 2는 상기의 분석으로부터 얻어진 널 온도 이상과 이하에서의 전기사중극자 상호작용에 대한 결과를 보여주는 그림이다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 자기적 질서의 존재 여부에 대한 평가 기준이 되는 널 온도 이상과 이하에서의 전기사중극자 상호작용의 대한 크기가 서로 불일치하고 있다. 즉, 널 온도 이하에서는 실험오차 범위 내에서 0.00 mm/s의 값을 갖는 반면, 널 온도 이상에서는 0.50 mm/s로 상당히 큰 값을 갖는다. 본 연구에서는 이러한 불일치에 대한 원인 규명을 위해 앞서 서술한 분석법에 포함된 초미세 자기장의 전기장의 주축에 대한 무작위적 배향에 대한 가정으로부터 널 온도 이하에서의 전기사중극자 상호작용에 대한 평균값을 아래와 같이 계산해보았다.

전기사중극자 상호작용이 자기적 초미세 상호작용에 비하여 매우 약하면 피스마우어 스펙트럼의 각 선은 다음과 같은 양만큼 음 혹은 양의 방향으로 이동된다.

$$E_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \quad (4)$$

여기서 θ 와 ϕ 은 전기장 기울기 텐서의 주축에 대한 초미세 자기장 벡터 방향의 극좌표 각이며, eq 와 η 는 전기장 기울기 텐서의 최대 주치와 비대칭 인자를 각각 나타낸다. Q 는 ^{57}Fe 의 14.4 keV 준위의 전기사중극자 모멘트이다. 이때 만일 최대 전기장 기울기와 비대칭 인자가 θ 와 ϕ 에 무관하다고 가정하면 모든 방향에 걸친 E_Q 의 평균값인 $\langle E_Q \rangle$ 은

$$\langle E_Q \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{8} e^2 a Q [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi] \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad (5)$$

이다. 이 결과는 초미세 자기장이 전기장 기울기의 주축 방향에 대하여 임의의 방향을 취한다면 비록 각 부스펙트럼에 대한 전기사중극자 이동값이 존재한다 하여도 전체스펙트럼에서 나타나는 효과는 마치 전기사중극자 이동값이 사라지는 것처럼 보인다는 것을 암시하는 결과이다. 결국 널 온도 이상에서 전기사중극자 상호작용의 크기를 나타내는 전기사중극자 분열값이 상당히 큼에도 불구하고, 널 온도 이하에서는 그 효과가 사라져 0이 된다는 것이다. 따라서 널 온도 이상 및 이하에서의 전기사중극자 상호작용에 대한 불일치는 널 온도 이하에서의 양이온들의 무작위적인 분포로 만들어지는 초미세 자기장의 확률적인 분포에 의한 나타나는 겉보기 현상이

라고 해석할 수 있다.

여기서 한 가지 더 주목해야 할 사항은 비록 널 온도 이하에서의 전기사중극자 상호작용 평균값이 0이 된다 하여도 그로 인한 효과는 스펙트럼에 남아 있다는 것이다. 이러한 효과로 인해 스펙트럼의 선폭은 좁아지게 하는데 그 양이 어느 정도인지 정량적으로 계산하기 위하여 다음과 같은 평균치를 중심으로 전기사중극자 상호작용 크기의 퍼짐의 척도인 전기사중극자 상호작용 크기에 대한 편차를 계산하여 보았다.

$$\begin{aligned}
 2\Delta E_Q &= 2\sqrt{\langle (E_Q - \langle E_Q \rangle)^2 \rangle} = 2\sqrt{\langle E_Q^2 \rangle} \quad (6) \\
 &= 2\left[\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^4 q^2 Q^2}{64} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi)^2 \sin\theta d\theta d\phi \right]^{1/2} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{5}} \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{5}} 0.50 \text{ mm/s} \\
 &= 0.22 \text{ mm/s}
 \end{aligned}$$

즉, 스펙트럼은 위에서 도출된 양만큼 그 선폭이 좁아지는 현상이 추가적으로 발생한다. 따라서 본 연구에서는 스펙트럼을 분석할 때 이러한 효과도 고려하여 분석하였다. 여기서 $(e^2 q Q / 2) \sqrt{1 + (1/3)\eta^2}$ 은 자기적 상호작용이 없을 때에 대한 전기사중극자 상호작용의 크기이므로 자기적 상호작용이 사라지는 널 온도에서의 전기사중극자 상호작용에 대한 크기인 전기사중극자 분열값인 0.50 mm/s를 대입하였다. 이러한 값은 $\text{CuFe}_{0.7}\text{Cr}_{1.3}\text{O}_4$ 의 전기사중극자 분열값인 0.24 mm/s[7] 보다 다소 감소된 값이다.

IV. 결 론

준강자성체 구리-철-크롬 산화물 $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ 을 고온 합

성법으로 제조하였다. 피스비우어 분광실험 결과, 온도 상승에 따른 선폭의 좁아짐 현상이 나타났지만, 측정된 스펙트럼에서는 초상자성 현상에서 나타나는 중요한 특징 중의 하나인 스펙트럼 중앙에서의 강한 공명흡수선이 관측되지 않고 있기 때문에 초상자성 효과는 없는 것으로 확인되었다.

널 온도는 355 K로 측정되었으며, 널 온도 이상에서의 전기사중극자 상호작용의 크기인 사중극자 분열값은 0.50 mm/s인 반면, 널 온도 이하에서의 사중극자 이동값은 실험오차 범위 내에서 0 mm/s이었다. 이러한 전기사중극자 상호작용에 대한 결보기 불일치현상은 자기적 초미세 자기장이 전기장 기울기 텐서의 주축에 대하여 무작위적인 방향으로 배열되는데 기인하는 것으로 설명되었다.

참고문헌

- [1] W. G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 3, Interscience, New York (1965) p. 85.
- [2] W. G. Wyckoff, Crystal Structures; Vol. 1, Interscience, New York (1965) p. 79.
- [3] H. N. Oak, K. S. Baek, and S. J. Kim, Phys. Stat. Sol. (b), **208**, 249 (1998).
- [4] I. S. Jacobs and J. S. Kouvel, Phys. Rev., **122**, 412 (1961).
- [5] T. R. McGuire, L. N. Howard, and J. D. Smart, Ceramic Age, **60**, 22 (1952).
- [6] E. Prince, Acta Crystallogr., **10**, 554 (1957).
- [7] H. N. Ok, K. Y. Baek, and E. J. Choi, Phys. Rev. B, **40**, 84 (1989).
- [8] H. N. Ok, Mossbauer spectroscopy (in Korean); Mineumsa, Seoul (1983) p. 77.
- [9] H. N. Ok and Y. K. Kim, Phys. Rev. B, **36**, 5120 (1987).
- [10] M. Arshed, M. Siddique, M. Anwar-Ul-Islam, and N. M. Butt, Solid State Commun., **93**, 599 (1995).

Electric Quadrupole Interaction in Copper-Iron-Chromium Oxide

Seung Wook Shu

Nuclear Chemistry Research Center, Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Eun Jung Choi*

Department of Ophthalmic Optics, Konyang University, Daejeon 302-718, Korea

(Received 15 January 2008, in final form 1 February 2008)

Ferrimagnetic Copper-Iron-Chromium Oxide $\text{CuFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$ has been investigated over a temperature range from liquid nitrogen temperature upto Néel temperature using the Mössbauer technique. Its Néel temperature is found to be 355 K. Above the Néel temperature the quadrupole splitting is found to be 0.50 mm/s. On the other hand, all the electric quadrupole shift values are zero below the Néel temperature within experimental error. These seemingly contradictory phenomena have been explained by the model that the magnetic hyperfine field is randomly oriented with respect to the principal axes of the electric-field-gradient tensor.

Keywords : Mössbauer, Néel temperature, electric quadrupole interaction, magnetic hyperfine field