

## 중성자 회절 및 Mössbauer 분광학법에 의한 Cu-유화물의 전자구조연구

국민대학교 손배순, 김삼진, 심인보, 김철성

### Electron structure of Cu-doped sulphur by neutron and Mössbauer study

Kookmin Univ. B. S. Son, S. J. Kim, and C. S. Kim

#### 1. 서론

유화물 구조의 스피넬물질(Chalcogenide spinel)은 자기저항 현상을 이해하려는 다양한 방면의 연구와 관련하여 근래에 관심을 받고 있다[1]. 특히 유화물 구조의 경우 La-Ca-Mn-O 계에서 서로 상이한  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  이온 이온간의 전자의 hopping 에 기인하는 이중교환 상호작용과는 다르다. 본 연구에서는  $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$  를 제조하여 결정학적 및 자기구조를 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

99.9999 % 의 S 를 석영관의 바닥에 넣고, 99.995 %이상의 시약 Cu, Fe, Cr 을 정확한 당량비로 마노에 섞어 갈아 넣은 후  $10^{-5}$  torr 의 진공에서 봉입하여 제조하였다. 시료의 결정상태를 x-선 회절기로 확인하였으며, 결정구조 분석에는 Rietveld 프로그램을 이용하였다. 이렇게 얻어진 결과를 VSM 자화율 측정, Mössbauer 분광실험, 자기저항 실험과 연계하여 해석하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

제조된 시료  $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$  ( $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ )대하여 X-선 회절로부터 입방정 스피넬 구조의 단일상임을 확인하였다. 그림 1 은  $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$  의 시료에 대한 중성자 회절밀정련의 결과이다.  $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$  에 대한 중성자회절 분석결과 10 K 에서 Cr 의 자기모우먼트는  $-2.90 \mu_B$  로 스핀 기여분  $-3 \mu_B$  와 비슷한 값을 가지나 Fe 는  $3.30 \mu_B$  로  $Fe^{3+}$  스핀만의 기여분을 가정했을 때의  $5 \mu_B$  와는 많은 차이를 나타냈다. 이는 사면체자리에 있는  $Fe^{3+}$  이온이 음이온인 S 이온과 강한 공유결합에 참가함으로써 자기모우먼트를 결정짓는 전자밀도를 줄여주는 효과를 가져오기 때문인 것으로 해석된다.

그림 2 은 13 K 에서 측정된  $Cu_xFe_{1-x}Cr_2S_4$  ( $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ )의 Mössbauer 스펙트럼이다.  $x=0.3, 0.5$  인 시료의 경우 Mössbauer 스펙트럼이 대칭적인 반면에  $x=0.0, 0.1$  인 시료의 경우는 Mössbauer 스펙트럼이 비대칭적이며 선폴이 상당히 넓은 것을 확인 할 수 있다. Mössbauer 스펙트럼 분석 결과  $x=0.0, 0.1$  시료와  $x=0.3, 0.5$  시료의 철 이온 상태가 각각  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  임을 알 수 있다. 이것은  $Fe^{2+}$  의 경우 큰 궤도운동량 값으로 인하여 전기 사중극자 분열치(electric quadrupole splitting)가

커지며  $\text{Fe}^{3+}$ 는 궤도운동량이 작기 때문에 전기 사중극자 분열치 값이 작아지므로 대칭적인 스펙트럼을 나타내며 본 연구결과와 일치한다. 또한 이성질체(isomer shift)의 분석결과와도 부합되는 결론을 얻었다. 이상에서 Cu의 치환에 따른 Fe 이온의 전자구조를 결정할 수 있었다.

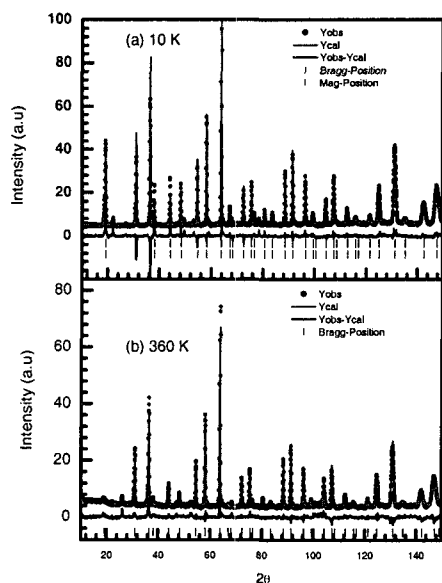


Fig. 1. Neutron diffraction refinement profile for  $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  at (a) 10 K, (b) 360 K.

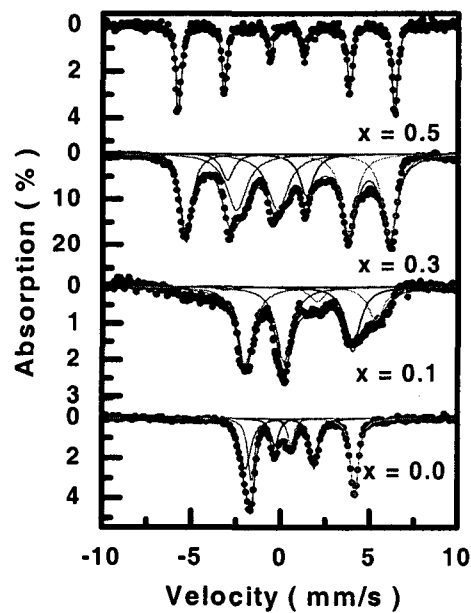


Fig. 2. Mössbauer spectra of  $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) at 13 K.

## 참고문헌

- [1] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, *Nature* **386**, 156 (1997).