

## 유화물 스피넬 $\text{FeM}_2\text{S}_4$ ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{In}$ )의 격자 거리에 따른 상호작용 연구

손배순\*, 김삼진, 김철성  
국민대학교

### 1. 서론

유화물 스피넬  $\text{MCr}_2\text{X}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) 은 M 자리의 이온에 따라 다양한 자기적 성질을 가지고 있다.  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  와  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  의 경우, metallic conduction 와 큰 magneto-optical 효과가 나타나는 것으로 보고되었다[1]. 뿐만 아니라 초거대 자기저항 효과 (colossal magnetoresistance), metal-insulator 전이와 상 전이가  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  에서 나타남이 보고되었다[2], 또한 spin-frustration 효과가  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  와  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  에서 나타남을 알 수 있었다[3]. 가장 최근에는 유화물 스피넬 물질에서, relaxor ferroelectricity 와 colossal magnetocapacitive 효과가 보고 되었다[4]. 이러한 특성은 근본적으로 magnetic frustration 나 스피넬의 A site 와 B site 의 강자성- 반강자성 superexchange 상호작용의 경쟁으로 이해하려는 경향이 있다[5]. 본 연구에서는 Mössbauer 분광실험과 XRD을 이용하여 Cr 과 In 이 치환된  $\text{FeM}_2\text{S}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{In}$ )에 대해 미세 상호 작용을 연구하였다.

### 2. 실험방법

시료의 합성은 고 순도의 Fe, Cr, In, S을  $10^{-5}$  torr 의 진공 석영관에 봉입하여 직접합성법으로 제조하였다. 시료의 결정구조를 확인하기 위해 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하는 Philips 사 x-선 회절기를 이용하였다. 결정구조 분석에는 Rietveld 프로그램을 이용하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사제품의 Rh 금속에 확산시킨  $^{57}\text{Co}$  단일선을 사용하였다. 시료의 양은  $^{57}\text{Fe}$  의 밀도가  $0.214 \text{ mg/cm}^2$ 이 되도록 하였고 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1 인치이고 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{FeM}_2\text{S}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{In}$ ) 의 x-ray 회절도 이다. XRD 측정결과 결정구조는  $Fd3m$  공간그룹을 가지는 입방 스피넬로 결정하였으며,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  의 경우 In 이 A (tetrahedral) 자리와 B (octahedral) 자리에 분포하는 역 스피넬임을 확인 하였다. Cr 이 치환된 시료의 경우 Fe 는 A 자리에, Cr 는 B 자리에 분포하는 정상 스피넬이었다. Rietveld 분석을 통하여 시료의 격자상수를 결정하였으며,  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  와  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  의 격자상수는 각각  $10.011 \text{ \AA}$ ,  $10.616 \text{ \AA}$  이었다.

Fig. 2 은 시료의 4.2 K 와 상온에서의 뫼스바우어 스펙트럼이다. 뫼스바우어 스펙트럼 분석결과  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  와  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  의 Néel 온도는 각각 175, 15 K 임을 결정하였다. 이는  $\text{Fe}^{2+}(\text{A})-\text{S}^{2-}-\text{Cr}^{3+}(\text{B})$  (inter-sublattice)의 상호작용의 세기가  $\text{Fe}^{2+}(\text{B})-\text{S}^{2-}-\text{Fe}^{2+}(\text{B})$  (intra-sublattice)의 상호작용 세기보다 큰 것으로 이해 할 수 있었다. 상온에서의 뫼스바우어 스펙트럼을 비교해 본 결과  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  의 흡수선이 단일선 인데 반하여,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  의 경우 전기사중극자 분열치 (electric quadrupole splittings;  $4E_Q$ ) 가  $3.22 \text{ mm/s}$ 로 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 시료의 이성질체 이동치 (isomer shift;  $\delta$ )로부터 Fe 이온은 +2가 임을 확인 할 수 있었다. 상온에서 큰  $4E_Q$  값이 발현되는 것은 B 자리의

Fe<sup>2+</sup> 이온에 대하여 trigonal field 가 존재하는 것으로 해석 할 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

- [1] T. Ogasawara, K. Ohgushi, y. Tomioka, K. S. Takahashi, H. Okamoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **94**, 087202 (2005).
- [2] M. Mertinat, V. Tsurkan, D. Samusi, R. Tidecks, and F. Haider, Phys. Rev B **71**, 100408(R) (2005).
- [3] V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E. -W. Scheidt, H. -A. Krug von Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, Phys. Rev. Lett. **92**, 116401 (2004).
- [4] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.-A. Krug von nidda. V. Tsurkan, and A. Loidl, Nature **434**, 364 (2005).
- [5] E. Moreno, V. Sagredo and G. F. Goya, Physica B **291**, 190 (2000).

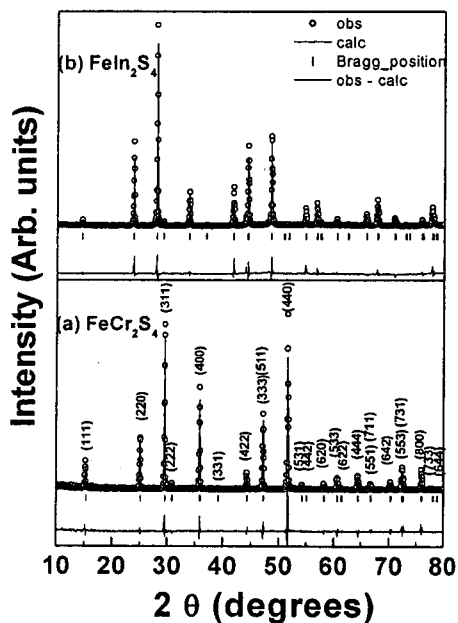


Fig. 1. Refined x-ray diffraction patterns of the (a) FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and (b) FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> at room temperature.

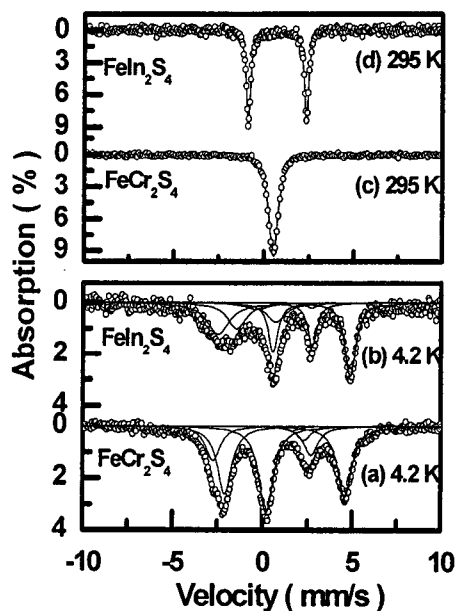


Fig. 2. Mössbauer spectra of FeM<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (M=Cr, In) at various temperatures.