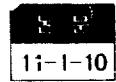


# 외스바우어 분광법에 의한 준강자성체 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>의 결정학적 특성 및 자기적 특성



## Crystallographic and Magnetic Properties of the Ferrimagnetic Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> by Mössbauer Spectroscopy

조용호\*, 김효준\*, 이동욱\*, 김응찬\*\*, 남효덕\*

(Yong-Ho Cho, Hyo-Jun Kim, Dong-Uk Lee, Eng-Chan Kim, Hyo-Duck Nam)

### Abstract

Mössbauer spectra of ferrimagnetic Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> prepared with <sup>57</sup>Fe enriched iron have been taken at 298 K and below 78K, and Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> has been studied by X-ray diffraction. The crystal structure is found to be a "3c" hexagonal superstructure of the NiAs structure. Three sets of six-line hyperfine patterns were obtained and assigned to three magnetically nonequivalent sites of a superstructure of the crystal. The iron ions at all three sites are found to be in a highly covalent ferrous state. It is shown that the results obtained at the low temperature region are well consistent with Okazaki's "3c" superstructure model.

**Key Word (중요 용어)** : Mössbauer spectroscopy(외스바우어 분광학), Crystallographic Properties(결정학적 특성), Ferrous state(Fe<sup>3+</sup>가 상태), Superstructure(초격자구조)

### 1. 서 론

준강자성체 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>는 지금까지의 연구결과 그 결정학적 특성과 다양한 자기적 성질 때문에 광범위하게 연구되어져 왔다.<sup>1-6)</sup> 특히 Okazaki 등<sup>1)</sup>이 연구한 온도변화에 따른 결정학적 변화는 더욱 많은 관심을 모우게 하였는데, 지금까지 연구결과 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>는 결정학적으로 두 가지 형태의 초격자 구조<sup>1),3)</sup>를 갖는다고 보고되었다. 즉 c축 방향으로 기본적인 NiAs 구조 단위세포의 4배의 길이를 갖는 삼사정계 (Triclinic) 초격자구조 ("4c" 구조)와 단위세포 격자 상수  $A = \sqrt{3}B = 12.53\text{Å}$ ,  $B = 2a = 7.234\text{Å}$ 과  $C = 3c = 17.65\text{Å}$ 을 갖는 육방정계 초격자구조 ("3c" 구조)를 갖게 되는데, 여기서, a와 c는 기본적인 NiAs구조의 단위세포 길이를 나타낸다.<sup>1),3)</sup>

그 중 "3c"초격자구조는 고온에서 열처리한 시료

를 320°C 이상에서 갑자기 급냉시켜서 만들어 낼 수 있고, 이러한 구조는 적어도 액체질소 온도영역까지 안정된 상태를 갖고 있다. Okazaki 등<sup>3)</sup>과 Boumford 등<sup>7)</sup>은 "3c"초격자구조는 자기적 특성이 서로 다른 A, B, C 3가지의 site가 Hexagonal superstructure 내에 3 : 2 : 2의 비율로 구성되어서 여기서 나타나는 외스바우어 스펙트럼은  $I_A : I_B : I_C = 3 : 2 : 2$ 의 강도비(Intensity ratio)를 갖고 있으며, "4c"구조는 자기적 특성이 서로 다른 A site가 다시 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub> site로 나누어져 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B, C 4가지의 site가 1 : 2 : 2 : 2의 비율로 구성되어서 여기서 나타나는 외스바우어 스펙트럼은  $I_{A1} : I_{A2} : I_B : I_C = 1 : 2 : 2 : 2$ 의 강도비를 갖는다고 발표하였다.

그러나 Fatseas 등<sup>8)</sup>은 저온영역(4.2 ~ 77K)에서 외스바우어 스펙트럼의 상대적인 강도를 검사하기 위해서 준강자성 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>을 300K와 액체질소 이하 온도(4.2-60K)에서 두 가지의 NiAs 초격자구조를 갖는 "3c"와 "4c"시료 모두에 대해 외스바우어 실험을 처음으로 실시한 결과 Okazaki가 발표한 "3c"와 "4c" 초격자 모델과는 다르다고 발표하였다.

따라서 본 연구에서는 <sup>57</sup>Fe를 첨가한 "3c"초격자구조를 갖는 준강자성 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>시료를 제작하여 4-78K

\* : 영남대학교 전기전자공학부

\*\* : 영남대학교 물리학과  
연락처: 경북 경산시 대동 214-1

접수일자 : 1997년 8월 2일

심사완료 : 1997년 10월 7일

의 저온영역에서 취한 뫼스바우어 스펙트럼을 분석함으로써 Okazaki가 발표한 "3c"초격자구조 모델의 일치여부를 재확인 하고자 하였다. 이를 위해 본 연구에서는 시료제작 시 Faseas 등<sup>8)</sup>의 연구에서보다 정확한 뫼스바우어 스펙트럼을 취하기 위해 자연철에 <sup>57</sup>Fe 동위원소를 전체 금속원자의 6.7 at.% 주입하였다. 그 결과 4-78K 온도영역에서의 뫼스바우어 스펙트럼은 Okazaki가 발표한 "3c"초격자 구조와 정확히 일치함을 보여주었다.

## 2. 실험

Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 시료는 다음과 같은 직접합성법으로 제조하였다. 우선 99.995%의 순도를 갖는 철분말 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 950℃에서 수소가스로 환원한 다음 99.999% 순도의 Se과 적정 당량비로 혼합하였다. 석영관을 800℃의 수소분위기에서 가열시켜 석영관 주위에 붙어있는 산소를 제거한 후 석영관속에 그 혼합물을 넣고 진공상태로 밀봉하였다. 밀봉된 시료는 600℃에서 24시간 가열하고 900℃에서 다시 24시간 가열한 다음 1100℃에서 1시간 열처리한 후 이를 950℃에서 7일간 유지시켰다. 이 때 열처리 과정에서 석영관 속으로 산소가 스며들어 가는 것을 방지하기 위해서 시료를 봉입한 석영관 주변에 고순도의 질소를 계속 흘려주었다. 마지막으로 "3c"초격자구조의 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>를 만들기 위해서 시료를 400℃에서 실온 상태로 급냉시켰는데, 시료의 양이 작아서(201mg) 매우 빠르게 급냉시킬 수 있었다.

자연철 가운데는 2% 정도의 <sup>57</sup>Fe 동위원소가 들어 있을 뿐이므로 본 실험에서는 뫼스바우어 측정을 위해서 <sup>57</sup>Fe 동위원소가 전체 철원자의 6.7 at.% 되게 <sup>57</sup>Fe 동위원소를 주입하였다. 이와 같이 제조한 시료의 결정구조를 알아내기 위하여 X-선 회절기로 Cu-K $\alpha$  선을 사용하여 회절도를 취하였으며, 정밀측정을 위하여 scanning speed를 매분 0.25° 로 천천히 하여 분해능을 증가시켰다. 뫼스바우어 스펙트럼은 512채널의 MCA를 부착한 전기역학적 드라이브를 사용하는 등가속도형 뫼스바우어 분광기로 취하였으며,  $\gamma$  선원으로는 실온에서 Pd 금속에 들어있는 <sup>57</sup>Co를 사용하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. X-선 회절 분석

실온(298K)에서 준강자성물질 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>에 대한 X-

선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 X-선 회절도를 세밀히 분석해본 결과 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>는 모두 급냉한 시료에서 나타나는 결정구조인 Hexagonal structure 구조를 갖고 있음을 알았고, 그 단위세포의 크기를 결정하기 위하여 interplanar spacing d의 실험치에 Hexagonal 단위세포에 대한 식

$$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/(3a^2) + l^2/c^2 \quad (1)$$

을 최소자승법에 의하여 컴퓨터로 fitting한 결과 A = 2a = 7.233 ± 0.005 Å 과 C = 3c = 17.65 ± 0.01 Å 의 값을 갖는 "3c"초격자구조를 나타낸다는 것을 알았다. 이 값은 Okazaki 등<sup>1)</sup>이 발표한 값 A = 2a = 7.234 Å 과 C = 3c = 17.65 Å 과 거의 같았고, Parise 등<sup>9)</sup>이 주장한 값 A = 2a = 7.2613 Å 과 C = 3c = 17.675 Å 보다는 약간 작았다.

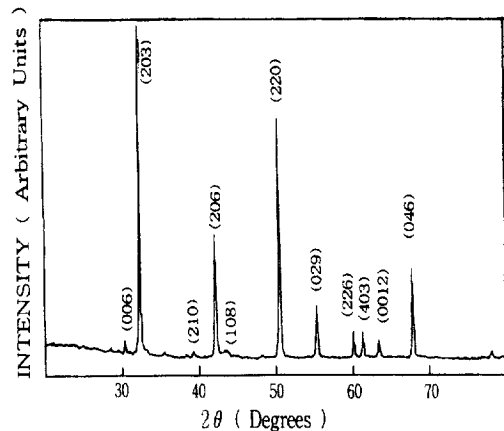


그림 1. 실온에서 취한 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>의 X-선 회절도.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> at room temperature.

### 3.2 뫼스바우어 분석

#### 1) 실온(298K)과 액체질소 온도(78K) 영역

뫼스바우어 스펙트럼은 4K의 극저온에서부터 460 K의 높은 온도에 이르기까지 다양한 온도에서 측정하였는데, Fig. 2는 4 ~ 78K 온도영역에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼이고, Fig. 3는 120 ~ 447K 온도영역에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 실험한 모든 저온영역에서 "3c"초격자구조와 잘 일치하는 A, B와 C의 iron site가 측정되었는데, 이는 Boumford 등<sup>7)</sup>

이 "3c" 초격자구조 형태의  $Fe_7Se_8$  시료에 대해 실험한 결과와 잘 일치하였다. 뿐만 아니라 이 결과는 Ok 등<sup>10)</sup>이 "3c" 초격자구조의  $Fe_7Se_8$  시료에 대해 취한 뫼스바우어의 iron site의 숫자는 물론 각 site와 상대적인 강도와 초미세자기장( $H_{hf}$ ), 이성질체이동치( $\delta$ )와 전기사중극자 분열값( $\epsilon$ )과도 잘 일치하였다. 이와같이 본 실험에서 측정된 뫼스바우어 site와 Boumford 등이 발표한 iron site가 일치하는 결과로부터 A, B와 C site의 강도비는 A : B : C = 3 : 2 : 2 와 일치하는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 제작한  $Fe_7S_8$ 의 구조는 실온(298K)과 액체질소 온도(78K)에서 Okazaki 등<sup>3)</sup>의 "3c" 초격자구조 모델

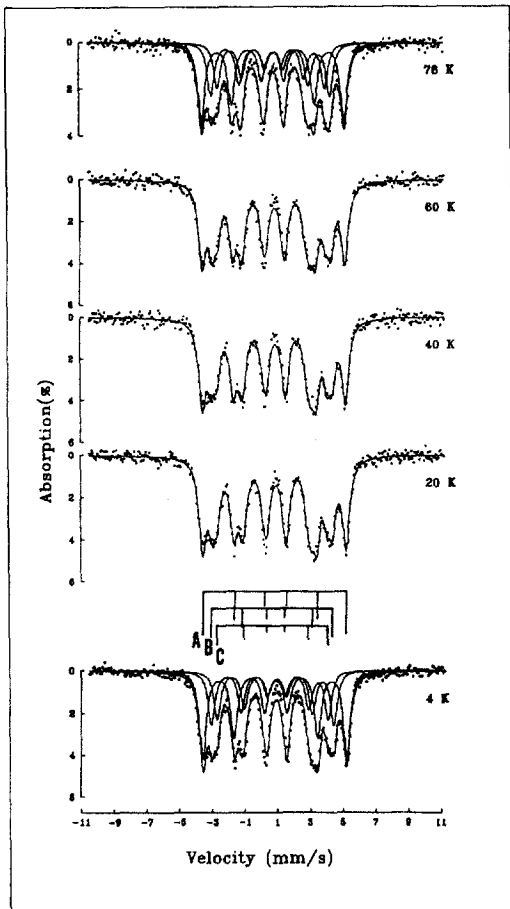


그림 2. 4K에서 78K사이의 다양한 온도에서  $Fe_7Se_8$ 에 대해 취한 뫼스바우어 스펙트럼.

Fig. 2. Mössbauer spectra of  $Fe_7Se_8$  at various temperatures from 4K to 78K.

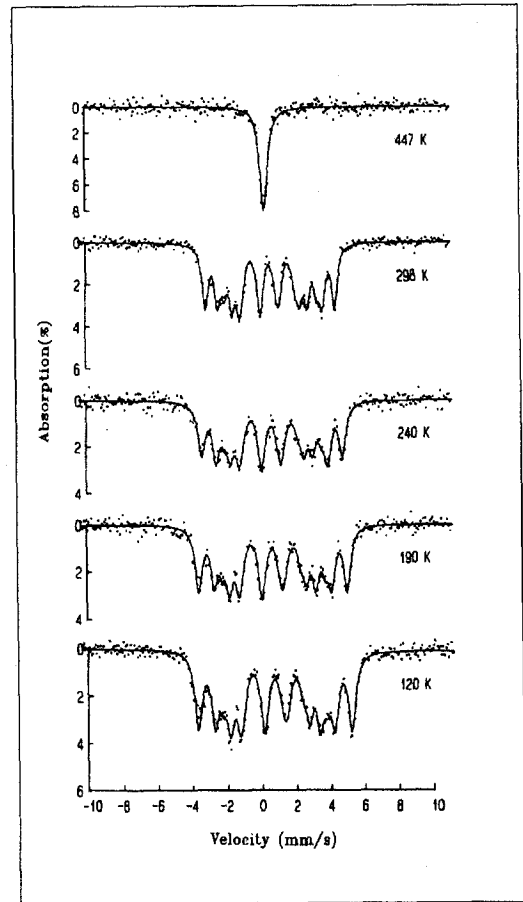


그림 3. 120K에서 447K사이의 다양한 온도에서  $Fe_7Se_8$ 에 대해 취한 뫼스바우어 스펙트럼.

Fig. 3. Mössbauer spectra of  $Fe_7Se_8$  at various temperatures from 120K to 447K.

과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

## 2) 저온(4-60K) 영역

Fig. 2에는 4K에서 78K사이의 저온에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼을 나타내었다. 이 스펙트럼은 Pyrrhotite ( $Fe_7S_8$ )에 대해 취한 결과와 매우 잘 일치하는데, 자기적 특성이 서로 다른 3가지 site에서 기인된 3가지 부분 스펙트럼으로 나타났다. 이 뫼스바우어 스펙트럼에 대해 최소자승 컴퓨터 프로그램을 사용해서 3 set의 6개 Lorentzian으로 fitting하였다. 그림 2에서 실선형태의 곡선은 최소자승법으로 fitting한 18개의 Lorentzian을 나타내고 A, B, C로 표시한 직선들은 A, B, C의 뫼스바우어 부분 스펙트럼 위치와 강도비를 표시하였다. Fig. 2에서도 볼 수

있듯이 20K, 40K와 60K의 저온에서 취해진 결과들도 Okazaki 등<sup>3)</sup>의 “3c”초격자구조 모델과 잘 일치하고 있다.

4K에서 298K사이의 다양한 온도에서 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>에 대해서 취해진 뫼스바우어 스펙트럼에 대한 분석 결과를 표 1에 나타내었는데, 실험에서 나타난 3가지의 초미세 자기장값의 강도와 강도비는 Okazaki의 “3c”초격자구조 모델과 잘 일치하고 있다. 그림에서 78K에서 나타난 이성질체 이동치 0.78-0.83mm/s로부터 모든 iron site 들은 Fe<sup>2+</sup> 상태에 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 철에 대하여 상대적으로 이성질체 이동값이 0.82mm/s인 FeS가 Fe<sup>2+</sup> 상태이고, 0.26mm/s와 0.21mm/s를 갖는 Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (greigite)와 CuFeS<sub>4</sub>가 Fe<sup>3+</sup> 상태를 나타내는 것으로 알 수 있다. 이러한 결과는 Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> Fe<sub>5</sub><sup>2+</sup>Se<sub>8</sub> 과 같은 ferrous-와 ferric-ion 모델로는 설명할 수 없지만 Fe<sup>3+</sup> 상태에서 거의 똑같이 3 site가 모두 Fe<sup>2+</sup> 로 환원된 것 같다.

“3c”구조를 갖는 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 결정 내의 3가지 철이온 site에 대해서는 Ok 등<sup>10)</sup>이 이미 설명한 바 있는데, 3가지의 초미세 자기장 값은 3가지의 Hexagonal 초격자구조에서 기인되었다고 해석할 수 있다. 즉 A site는 c 평면에 Fe vacancy가 없고, B와 C site는 c 평면에 Fe vacancy를 가지고 있다. 실제로, A site는 차인접 강자성 c 평면을 고려해 보면 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub> site의 두 부분으로 구성되어 있다. A, B와 C site는 각각 18, 14와 13개의 interplanar superexchange links (Fe-Se-Fe)를 가지고 있기 때문에 모든 intraplanar 상호작용과 intraplanar 상호작용보다 무척 작다고 할 수 있는 양이온-양이온 상호작용을 무시하면 초미세 자기장 값의 크기가 18 : 14 : 13의 비로 나타날 것이다.

또 표 1에서 나타낸 것 같이 4K에서 실험에서 나타난 3가지 초미세 자기장 값을 상대적인 비로 표현하면 276 : 227 : 208 = 18.00 : 14.80 : 13.37 이고 강도비가 3.0 : 1.9 : 1.8 이므로 가장 큰 초미세 자기장 값은 A site에서 기인되었고 가장 작은 초미세 자기장 값은 C site에서 기인됐다는 것을 알 수 있다.

Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>안에 Fe이온은 완벽한 8면체 배열안에서 6개의 Se이온으로 둘러 쌓여 있는데<sup>10)</sup>, 본실험의 경우 Fe-Se결합의 사이각은 a = 3.617Å 과 c = 5.883Å을 사용하여 90° ± 1.15° 로 계산되었다. 이 결과와 같이 Fe-Se결합의 사이각이 90° 에 극히 가까운 이유는 표 1에 나열한 전기 사중극자 값이 매우 작기 때문으로 여겨진다.

표 1. 4K에서 298K 사이의 다양한 온도에서 Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>에 대해서 취해진 철에 대한 상대적인 초미세 자기장값 H<sub>hf</sub>, 전기사중극자 분열값 ε, 이성질체 이동치 δ.

Table 1. Magnetic hyperfine field H<sub>hf</sub>, quadrupole shift ε, and isomer shift δ at various temperatures from 4K to 298K for Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> relative to iron metal.

Temperature (K)	Site	Relative intensity of sites	H <sub>hf</sub> (kOe)	δ (mm/s)	ε (mm/s)
4	A	3.0 ± 0.1	276 ± 3	0.86 ± 0.03	-0.04 ± 0.03
	B	1.9 ± 0.1	227 ± 3	0.83 ± 0.03	-0.14 ± 0.03
	C	1.8 ± 0.2	208 ± 3	0.82 ± 0.03	-0.11 ± 0.03
20	A	3.0 ± 0.1	277 ± 3	0.85 ± 0.03	-0.04 ± 0.03
	B	2.1 ± 0.2	228 ± 3	0.82 ± 0.03	-0.14 ± 0.03
	C	2.0 ± 0.2	209 ± 3	0.81 ± 0.03	-0.12 ± 0.03
40	A	3.0 ± 0.1	276 ± 3	0.84 ± 0.03	-0.04 ± 0.03
	B	2.2 ± 0.2	228 ± 3	0.82 ± 0.03	-0.15 ± 0.03
	C	2.2 ± 0.2	208 ± 3	0.80 ± 0.03	-0.12 ± 0.03
60	A	3.0 ± 0.1	275 ± 3	0.84 ± 0.03	-0.04 ± 0.03
	B	2.1 ± 0.2	227 ± 3	0.81 ± 0.03	-0.14 ± 0.03
	C	1.9 ± 0.2	207 ± 3	0.80 ± 0.03	-0.12 ± 0.03
78	A	3.0 ± 0.2	275 ± 3	0.83 ± 0.03	-0.04 ± 0.03
	B	1.9 ± 0.2	226 ± 3	0.80 ± 0.03	-0.14 ± 0.03
	C	1.8 ± 0.2	206 ± 3	0.78 ± 0.03	-0.11 ± 0.03
198	A	3.0 ± 0.2	265 ± 3	0.78 ± 0.03	0.02 ± 0.03
	B	2.1 ± 0.2	210 ± 3	0.75 ± 0.03	0.12 ± 0.03
	C	2.1 ± 0.2	185 ± 3	0.73 ± 0.03	0.02 ± 0.03
298	A	3.0 ± 0.2	233 ± 3	0.70 ± 0.03	0.02 ± 0.03
	B	2.0 ± 0.2	188 ± 3	0.69 ± 0.03	0.12 ± 0.03
	C	2.0 ± 0.2	165 ± 3	0.68 ± 0.03	0.03 ± 0.03

### 3.3. 이성질체 이동치 (δ)와 전기사중극자 분열값 (ε)

표 1에서 철에 대해 상대적인 이성질체 이동치 δ는 A, B, C 모든 site에서 0.68 mm/s (298K)에서 0.86 mm/s(4K)값을 나타내었다. 이 때 측정된 이성질체 이동치 δ와 전기사중극자 분열값 ε는 0.03 mm/s의 오차를 갖는다. 한편 전기사중극자 분열값 ε = 1/4 (D<sub>21</sub>-D<sub>65</sub>)<sup>7)</sup>은 모든 site에서 음수값을 갖으며, 측정된 ε 값은 A site는 -0.04 mm/s, B site는 -0.14 ~ -0.15mm/s, C site는 -0.11 ~ -0.12 mm/s로 4K ~ 78K의 모든 온도영역에서 거의 비슷한 값을 나타내었다. 저온 영역 (4K ~ 78K)에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼에 대한 결과 분석에서 볼 때 Okazaki 등<sup>3)</sup>의 “3c”초격자구조 모델과 잘 일치하고 있으며, Faseas 등<sup>8)</sup>이 주장하고 있는 자기적 특

성이 서로 다른 4가지 site의 기여에 의한 결과는 뫑스바우어 스펙트럼상의 증거가 없다.

끝으로 본 연구에서 취한 시료는  $^{57}\text{Fe}$  동위원소를 전체 금속원자의 6.7 at.% 주입하여 4%의 흡수 스펙트럼을 나타내어 Faseas<sup>8)</sup>의 실험에서 나타난 1%보다 높았고, 그들의 실험에서 나타난 base line의 일그러짐도 없었고, 컴퓨터를 사용하여 Lorentzian곡선을 fitting 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

X-선회절 방법과 뫑스바우어 분광법으로 준강자성  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ 의 결정학적 특성과 이에 수반되는 자기적 특성을 조사한 본 실험의 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 본 연구에서 제작한 준강자성  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ 의 X-선회절도를 세밀히 분석해본 결과  $A = 2a = 7.233 \pm 0.005 \text{ \AA}$  과  $C = 3c = 17.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 의 값을 갖는 "3c" 초격자구조의 Hexagonal structure 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다.

2. 4K에서 78K사이의 저온에서 측정된 뫑스바우어 스펙트럼 결과는 Okazaki 등<sup>3)</sup>과 Boumford 등<sup>7)</sup>이 "3c" 초격자구조에 대해 연구한 결과와 매우 잘 일치하는데, 자기적 특성이 서로 다른 3가지 site에서 기인된 3가지 부분 스펙트럼으로 나타났다.

3. 저온영역 (4 ~ 78K)에서 나타난 이성질체 이동치 0.78 ~ 0.83mm/s로부터 모든 iron site 들은  $\text{Fe}^{2+}$  상태에 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 본 연구에서는 시료제작 시 Faseas<sup>8)</sup>의 연구보다 정확한 뫑스바우어 스펙트럼을 취하기 위해 자연철에  $^{57}\text{Fe}$  동위원소를 전체 금속원자의 6.7 at.% 주입한 결과 4 ~ 78K 온도영역에서의 뫑스바우어

스펙트럼은 Okazaki가 발표한 "3c" 초격자 구조와 정확히 일치함을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 논문은 1997학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 학교 당국에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A.Okazaki and K.Hirakawa, J. Phys. Soc.Jap. vol. 11, 930(1956)
2. K.Hirakawa, J. Phys. Soc. Jap. 12, 923(1957)
3. A.Okazaki, J. Phys. Soc. Jap, vol. 14, 112(1958); A.Okazaki, J. Phys. Soc. Jap. vol. 16, 1162(1961)
4. M.Kawaminami and A.Okazaki, J. Phys. Soc. Jap. vol. 22, 924 (1967); J. Phys. Soc. Jap. vol. 29, 649(1970)
5. T.Kamimura, K.Kamikaki, T.Hirone, and K.Sato, J. Phys. Soc. Jap. vol. 22, 1235 (1967)
6. G.A.Fatseas, C. R. Acad. Sci. (Paris) vol. 265, 1073(1967)
7. C.Boumford and A.H.Morrish, Phys. Stat. Sol. (a) vol. 22, 435(1974)
8. G.A.Fatseas, J.L.Dormann, R.Druilhe, L.Brossard and P.Gibart, Physica(Amsterdam), vol. 86-88B, 887(1977)
9. J.B.Parise, A.Nakano, M.Tokonami and N. Morimoto, Acta Cryst. vol. B35, 1210(1979)
10. H. Nam Ok and S. Won Lee, Phys. Rev. vol. B8, 4267(1973)