

Mössbauer Study of $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$

Eng-Chan Kim*

Department of Physics, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received 26 December 2013, Received in final form 6 March 2014, Accepted 11 March 2014)

By Mössbauer spectroscopy and x-ray measurement $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ has been studied. The crystal structure of $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ is found to be a triclinic superstructure of the NiAs structure while Fe_7Se_8 has a orthohexagonal superstructure. Abrupt changes of quadrupole shifts near 125 K for $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ suggests that the spin-rotation transition proceeds abruptly, in contrast with the gradual transition reported for Fe_7Se_8 with a triclinic superstructure. Isomer shifts indicate a ferrous state for the iron ions at all four states.

Keywords : Mössbauer spectroscopy, spin-rotation, abrupt change

$(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 뫼스바우어 분광학적 연구

김응찬*

영남대학교 물리학과, 경북 경산시 대동, 712-749

(2013년 12월 26일 받음, 2014년 3월 6일 최종수정본 받음, 2014년 3월 11일 게재확정)

뫼스바우어 분광 법과 x선 회절 측정으로 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 을 연구하였다. $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 결정구조는 NiAs 구조의 triclinic superstructure를 나타내었다. 반면에 Fe_7Se_8 의 결정구조는 orthohexagonal structure를 나타내었다. 125 K 부근에서 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 전기시중극자 분열 값의 갑작스러운 변화는 triclinic superstructure를 갖는 Fe_7Se_8 에서 보고된 점진적인 스핀 회전 전이와는 대조적으로 갑작스럽게 스핀 회전이 발생함을 보여주었다. 실온에서 측정된 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 이성질체 이동 값은 0.5~0.69 mm/s를 나타냈는데 이 값으로부터 A_1 , A_2 , B, C 4개의 모든 사이트가 Fe^{2+} 상태임을 알 수 있었다.

주제어 : 뫼스바우어 분광학, 스핀회전, 갑작스러운 전이

I. 서 론

Fe_7Se_8 은 흥미로운 결정학적 전이와 자기적으로는 준 강자성 성질을 갖기 때문에 광범위하게 여러 해 동안 연구되어 왔다[1-7]. 준 강자성 물질 Fe_7Se_8 은 시료를 열처리하는 방법에 따라 서로 다른 2가지의 결정학적 구조를 갖는다고 알려져 있다[2, 3]. 한 가지 구조는 단위세포의 길이가 c축을 따라서 기본적인 NiAs 구조의 단위세포 보다 4배나 긴 triclinic superstructure 4c 구조를 갖는데 시료를 약 400 °C 정도에서 10 °C/min로 서랭시킴으로써 얻을 수 있다.

다른 한 가지는 단위세포의 길이가 c 축을 따라서 기본적인 NiAs 구조의 단위세포보다 3배 긴 orthohexagonal

superstructure 3c 구조를 갖는데 시료를 약 400 °C 정도에서 찬물에 급랭시킴으로써 얻을 수 있다.

A. Okazaki[2], A. H. Morrish[3] 등은 x선 회절실험을 통해서 3c 구조는 격자 상수 값이 $a_0 = \sqrt{3} b_0 = 12.54 \text{ \AA}$, $b_0 = 2a = 7.24 \text{ \AA}$, $c_0 = 3c = 17.51 \text{ \AA}$ 이고, 4c 구조인 경우에는 $a_0 = \sqrt{3} b_0 = 12.53 \text{ \AA}$, $b_0 = 2a = 7.24 \text{ \AA}$, $c_0 = 4c = 23.54 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.8^\circ$, $\beta = 89.4^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 를 나타낸다고 보고하였다(여기서 a , b , c 는 기본적인 NiAs 구조의 격자 상수이다.).

또한 K. Hirakawa[4]와 T. Kamimura[5] 등은 자화율 측정방법을 통해서 그리고 M. Kawaminami[6] 등은 중성자 산란실험을 이용해서 Fe_7Se_8 의 자기적 성질을 연구하였다. 이들의 연구에 의하면, Fe의 자기 모우멘트가 고온에서는 (001) 면(c 축에 평행한 평면)에 평행하게 놓여있고, 같은 atomic layer 상에서는 각각의 모우멘트들이 서로 같은 방향으로 평행하게 향하고 있는 반면, next layer 상에 놓여있는 자기모

우멘트와는 정반대로 평행을 이루고 있다고 발표되었다. 또한, Fe₇Se₈ 결정의 온도가 닐(Néel) 온도에서 내려감에 따라서, 처음에는 (001) 면에 놓여있던 자기 모멘트가 [001] 방향(c 축 방향)을 향해서 회전을 한다. 이러한 스핀 회전의 유형은 시료의 결정학적 구조에 의존한다.

4c 구조에서는 스핀 회전 과정이 약 220 K에서 시작되어 온도가 감소함에 따라서 점진적인 스핀 회전이 일어나지만, 3c 구조의 경우는 스핀회전이 130 K에서 갑작스럽게 발생한다고 보고되었다. c축을 향한 스핀 회전은 완벽하지는 않아서, 심지어 4.2 K에서조차도 c 축과 약 20°의 기울기를 갖는 것으로 관측되었다.

A. H. Morrish[3] 등은 3c 구조는 자기적으로 같지 않은 A, B, C 3가지의 사이트(site)가 orthohexagonal superstructure 내에 3:2:2의 비율로 구성되어서 여기서 발생하는 피스바우어 분광 스펙트럼은 I_A:I_B:I_C=3:2:2의 강도를 갖고, 4c 구조는 자기적으로 같지 않은 A₁, A₂, B, C 4가지의 사이트가 1:2:2:2의 비율로 구성되어서 여기서 발생하는 피스바우어 분광 스펙트럼의 강도비는 I_{A1}:I_{A2}:I_B:I_C=1:2:2:2가 된다고 분석하였다.

자기적으로 같지 않은 주요한 형태의 3가지 사이트 A, B, C를 Fig. 1에 나타내었다[7]. 근본적으로 A 사이트는 A₁ 사이트와 A₂ 사이트 두 가지로 나누어지는데, A₁ 사이트는 Fig. 1에 A 사이트에서 볼 수 있듯이 c 면상에 있는 Fe의 스핀 방향이 빈 공간 선(vacancy line)과 같은 방향을 향하고 있을 때이고 A₂ 사이트는 Fe의 스핀 방향이 빈 공간 선과 60° 방향을 하고 있는 경우이다. 또한, H. N. Ok[8] 등은 피스바우어 분광법을 통해 3c 구조의 경우 3가지의 A, B, C 사이트가 나타내는 이성질체 이동 값이 실온에서 0.65에서 0.70 mm/sec 사이 값을 갖는다고 발표하였다. 이러한 값은 Fe²⁺의 황화철인 FeS가 Fe에 대한 상대적인 이성질체 이동 값을 0.82 mm/sec를 나타내고, Fe³⁺가의 황화철인 Fe₃S₄와 CuFeS₄가 Fe에 대한 상대적인 이성질체 이동 값을 0.26과

0.21 mm/sec를 갖는다는 것으로부터 3가지의 모든 A, B, C 사이트는 Fe²⁺ 상태를 갖는다고 보고하였다. 닐온도는 H. N. Ok[8] 등이 피스바우어 분광법을 사용해서 447 K로 측정을 하였다. 이 값은 K. Hirakawa[4] 등이 자화율 측정법을 이용해서 구한 값 443 K보다는 약간 높고, M. Kawaminami [6] 등이 중성자산란실험을 통해서 구한 값 455 K보다는 낮았다.

본 연구에서는 준 강자성 물질인 Fe₇Se₈에 Fe 대신에 Ni을 소량 치환하여 (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈을 제조한 후, 이 물질들의 자기적 성질과 결정학적 구조 등을 조사하려고 한다.

II. 실험방법

(Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈은 진공 중에서 직접 합성법으로 만들었는데, 순도가 각각 99.995 %, 99.999 %, 99.999 %인 Fe, Ni, Se 분말을 사용하였다. Fe와 Ni을 수소 분위기하에서 850 °C로 가열하여 산소와 습기를 제거하였다. 전자 저울을 이용하여 질량을 측정하고 Fe와 Ni을 적정 당량비로 섞어 마노에 곱게 갈았다. 이때, 자연철에는 ⁵⁷Fe이 2.14 % 정도 밖에는 없고 Se이 다량 시료에 포함되어 흡수체(absorber)의 γ-선 흡수율이 상당히 저하되므로, 측정을 용이하게 하기 위하여 ⁵⁷Fe을 전체 금속 시료의 6.7 at.%가 되도록 주입하였다. 이 금속 시료와 적정 당량비의 Se을 석영관에 넣고, 고진공 하에서 토치로 봉입하였다.

봉입 시에는 고온으로 인한 Se의 증발을 방지하기 위해서 석영관 바닥에 Se을 넣고 그 위를 금속 시료로 덮고 시료 부분을 먹물에 담근 후에 석영관을 밀봉하였다.

이렇게 진공 봉입한 시료는 Se의 증기압에 의한 폭발을 방지하기 위하여 600 °C에서 24시간, 900 °C에서 24시간 가열하고, 1100 °C로 온도를 올려 1시간 동안 가열하고, 950 °C에서 1주일 동안 열처리 한 후 400 °C로 온도를 유지시켰다. 400 °C 상태로 유지되어있는 시료를 차가운 물에 급랭시켰다.

이렇게 1차 열처리한 시료는 균질성을 좋게 하기 위하여 마노에 곱게 간 후, 수압기를 사용하여 6,000 N/cm²의 압력을 가해 알약 모양으로 만들었다.

이 시료를 1차 열처리 때와 마찬가지로 고진공 하에서 진공 봉입한 후 1,100 °C에서 1시간 가열하고, 950 °C에서 1주일 동안 열처리 한 후 400 °C로 온도를 내린 후에 400 °C에서 차가운 물에 급랭시켰다.

피스바우어 분광 실험은 30mCi⁵⁷Co(Rh) 선원을 갖는 전기역학적 등가속도형의 분광계를 사용하여 40 K에서 500 K 사이의 온도 영역에서 측정하였다.

피스바우어 분광 실험을 위한 시편은 전면적에 걸쳐 균일한 두께를 유지하기 위해 얇은 보론판 사이에 보론 분말과

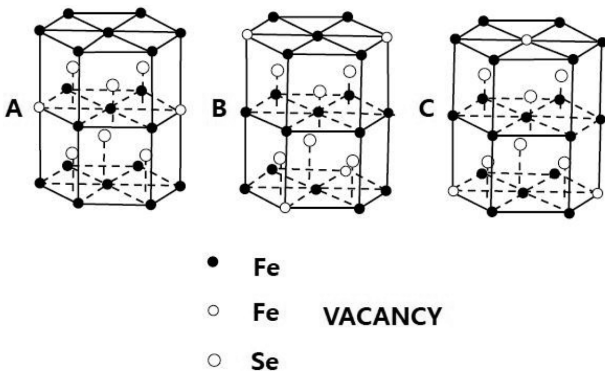


Fig. 1. Three magnetic sites of Fe ions in the 3c structure of Fe₇Se₈.

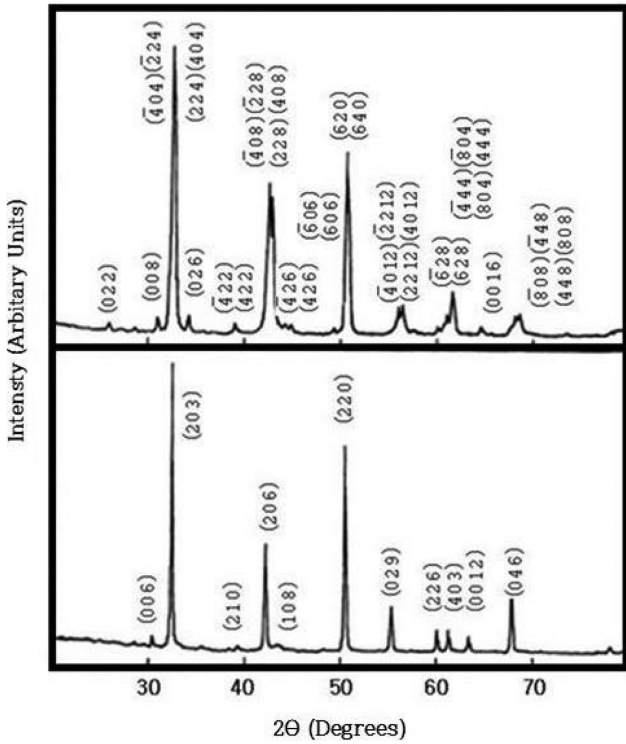


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ and Fe_7Se_8 at room temperature.

혼합된 시료를 장착하였다.

X선 회절 실험은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용해 수행되었으며 분해능을 최고로 하기 위해서 조사 속도(Scanning speed)를 $0.25^\circ\text{C}/20\text{ min}$ 하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 2에는 실온에서 측정된 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 과 Fe_7Se_8 의 x선 회절도를 나타내었다. X선 회절 분석을 통해 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 경우는 triclinic superstructure 4c 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었고 단위세포의 격자상수는 $a_0 = 12.61_2 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.211_1 \text{ \AA}$, $c_0 = 22.92_5 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.53_5^\circ$, $\beta = 89.54_5^\circ$, $\gamma = 89.55_5^\circ$ 로 측정되었다.

반면에 Fe_7Se_8 의 x선 회절 분석에서 Fe_7Se_8 은 orthohexagonal superstructure 3c 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었고, 격자상수는 $a_0 = 7.233 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 과 $c_0 = 17.55 \pm 0.01 \text{ \AA}$ 을 나타낼 수 있었다.

Fig. 3에는 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 에 대해 40 K에서 500 K 사이의 다양한 온도에서 측정한 뫼스바우어 스펙트럼을 나타내었다.

전기 사중극자 상호작용(quadrupole interaction)이 초미세 자기 상호작용(magnetic hyperfine interaction)보다 훨씬 작은 경우에 잘 알려진 구속 조건[9]을 적용하여 널 온도 이하의 뫼스바우어 스펙트럼에 대해 최소자승법을 사용하여 A_1 , A_2 ,

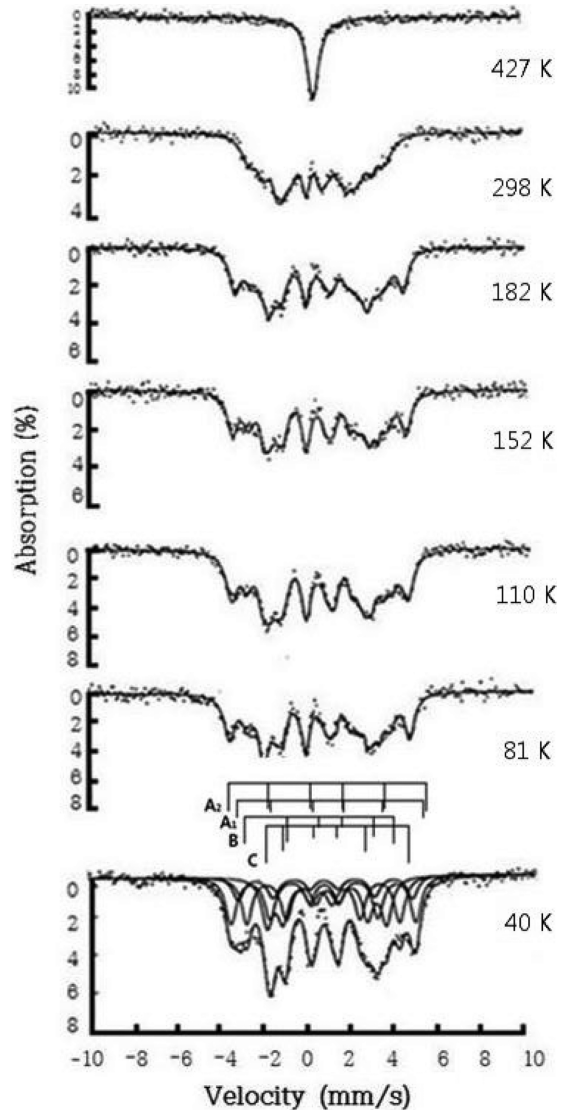


Fig. 3. Mössbauer spectra of $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ at various temperatures.

B와 C 사이트에 대응되는 4세트의 6 Lorentzian 선들을 맞추어 분석하였다.

Fig. 4에는 $\Delta E_Q = (V_6 - V_5 + V_1 - V_2)/4$ (여기서 V_i 는 i 번째 흡수선을 나타낸다.)로 정의되는 사중극자 이동 값(quadrupole shift)의 온도 의존성을 나타내었다.

$(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 사중극자 이동 값은 $125 \pm 1 \text{ K}$ 에서 급작스럽게 튀어 오르는데, 이것은 전이온도 이상에서는 (001) 면에 놓여있던 스핀이 전이온도 이하에서는 [001] 방향을 향하면서 스핀 회전이 일어나는 Fe_7Se_8 에서 발견된 결과와 일치한다.

그러나 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 스핀회전 결과에서 주목할 점은 서랭으로 열처리한 4c 구조의 Fe_7Se_8 시료도 똑같이 triclinic superstructure를 갖지만 Fe_7Se_8 의 경우에는 스핀 회전이 200 K 이상의 온도 구간 동안 서서히 일어나는 반면, $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 경우 갑작스럽게 발생한다는 것이다.

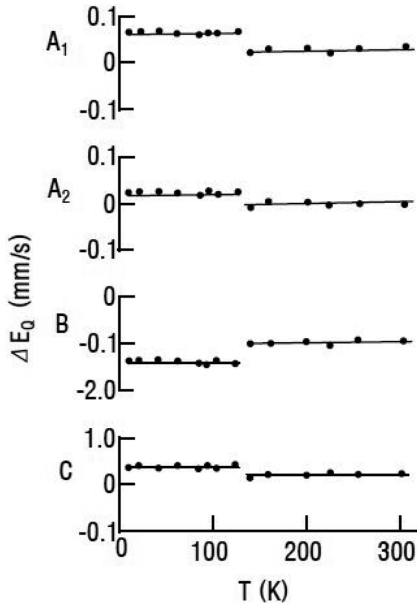


Fig. 4. Temperature dependence of the quadrupole shifts ΔE_Q for (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈.

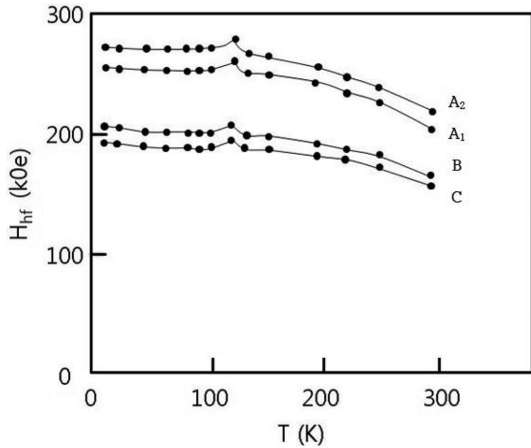


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetic hyperfine fields H_{hf} for (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈.

Fe₇Se₈의 전이온도는 130 ± 1 K로 관측되었고, (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 경우는 125 ± 1 K로 약 5 K 정도 감소하였다.

Fig. 5에는 (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈에 대한 초미세 자기장 값의 온도 의존도를 나타내었다. Fig. 5에서 보면 125 K 부근에서 초미세 자기장 값이 갑자기 튀어 오르는 현상을 볼 수 있는데 이것은 3c 구조의 Fe₇Se₈에서 관찰된 점과 유사하다[3].

40 K에서 측정된 A, B, C 사이트의 초미세 자기장 값은 각각 270, 207, 193 kOe였다.

A, B, C 사이트의 초미세 자기장 값의 비율은 18 : 13.8 : 12.9로서 18 : 14 : 13의 비율과 거의 일치한다.

왜냐하면 A, B, C 사이트의 interplanar superexchange link (Fe-Se-Fe)의 수는 A, B, C 사이트에 각각 18 : 14 : 13

Tables I. Isomer shifts at various temperatures relative to iron metal for (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈.

Temperature	Subspectrum	Isomer shift (mm/s)
298 K	A ₁	0.61 ± 0.01
	A ₂	0.59 ± 0.01
	B	0.50 ± 0.01
	C	0.69 ± 0.01
182 K	A ₁	0.71 ± 0.01
	A ₂	0.72 ± 0.01
	B	0.61 ± 0.01
	C	0.80 ± 0.01
110 K	A ₁	0.82 ± 0.01
	A ₂	0.83 ± 0.01
	B	0.72 ± 0.01
	C	0.88 ± 0.01
40 K	A ₁	0.88 ± 0.01
	A ₂	0.86 ± 0.01
	B	0.73 ± 0.01
	C	0.95 ± 0.01

개를 갖는데, interplanar interactions과 cation-cation interactions가 interplanar superexchange interactions에 비해 매우 약하다는 가정 하에 기대되는 A, B, C 사이트의 초미세 자기장 값의 비는 18 : 14 : 13이 될 것이다[10, 11].

몇 가지 온도에서 측정된 (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 이성질체 이동 값(isomer shifts)은 Table I에 나타내었다.

실온에서 측정된 이성질체 이동 값은 0.5~0.69 mm/s를 나타냈는데, 이것으로부터 철의 상태가 Fe²⁺ 상태에 있음을 알 수 있었다[12].

IV. 결 론

Fe₇Se₈에 미소량의 Ni을 첨가하여 제조한 (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 결정학적 및 자기적 특성 변화를 x선 회절 측정과 피스바우어 분광 연구를 통해 연구한 결과(Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 경우는 triclinic superstructure 4c 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었고 단위세포의 격자상수는 a₀ = 12.61₂ Å, b₀ = 7.211₁ Å, c₀ = 22.92₅ Å, α = 89.53₅°, β = 89.54₅°, γ = 89.55₅°로 측정되었다.

반면에 Fe₇Se₈의 x선 회절 분석에서 Fe₇Se₈은 ortho-hexagonal superstructure 3c 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었고, 격자상수는 a₀ = 7.233 ± 0.005 Å과 c₀ = 17.55 ± 0.01 Å을 나타낼 수 있었다.

(Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 시중극자 이동 값은 125 ± 1 K에서 급작스럽게 튀어 오르는데, 이것은 전이온도 이상에서는 (001) 면에 놓여있던 스핀이 전이온도 이하에서는 [001] 방향을 향하면서 스핀 회전이 일어나는 Fe₇Se₈에서 발견된 결과와 일치한다.

그러나 (Fe_{0.95}Ni_{0.05})₇Se₈의 스핀회전 결과에서 주목할 점은

서랭으로 열처리한 4c 구조의 Fe_7Se_8 시료도 똑같이 triclinic superstructure를 갖지만 Fe_7Se_8 의 경우에는 스핀 회전이 200 K 이상의 온도 구간 동안 서서히 일어나는 반면, $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 경우 갑작스럽게 발생한다는 것이다.

Fe_7Se_8 의 전이온도는 130 ± 1 K로 관측되었고, $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_7\text{Se}_8$ 의 경우는 125 ± 1 K로 약 5 K 정도 감소하였다.

이러한 결과로부터 Fe_7Se_8 에 첨가된 미소량의 Ni이 Fe_7Se_8 의 결정학적 및 자기적 특성을 상당히 변화 시킨다는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] J. B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, and N. Morimoto, Acta Crystallog. Select. **B 35**, 1210 (1979).
- [2] A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1162 (1961).
- [3] C. Boumford and A. H. Morrish, Phys. Status Solidi (a) **22**, 435 (1974).
- [4] K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 923 (1957).
- [5] T. Kamimura, K. Kamikaki, T. Hirone, and K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1235 (1967).
- [6] M. Kawaminami and A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 649 (1970).
- [7] E. C. Kim, S. G. Kang, I. H. Cho, Y. S. Hwang, H. G. Hwang, and J. G. Kim, J. Appl. Phys. **81**, 4131 (1997).
- [8] H. N. Ok and S. W. Lee, Phys. Rev. **B 8**, 4267 (1973).
- [9] K. S. Baek, K. Y. Park, H. J. Kim, and H. N. Ok, Phys. Rev. **B 41**, 9024 (1990).
- [10] L. M. Levinson and D. Treves, J. Phys Chem. Solids **29**, 2227 (1968).
- [11] J. B. Goodenough, Magnetism and Chemical bond. Interscience, New York (1963).
- [12] R. Ingalls, F. van der Woude, and G. A. Sawatzky, in Mössbauer Isomer Shifts (Edited by G. K. Shenoy and F. E. Wagner) North-Holland, Amsterdam (1978).