New Physics: Sae Mulli,
Vol. 69, No. 3, March 2019, pp. 221∼226
http://dx.doi.org/10.3938/NPSM.69.221

Crystallographic and Magnetic Structures of Fe_7Se_8

Engchan KIM*
Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 38541, Korea

(Received 3 December 2018 : revised 3 January 2019 : accepted 16 January 2019)

Mössbauer spectra of ferrimagnetic Fe_7Se_8 prepared with enriched ^{57}Fe have been taken at temperatures from 4 K to 450 K. Three sets of six-line hyperfine patterns were obtained and assigned to three magnetically nonequivalent sites of a superstructure of the crystal. The results obtained in the low-temperature region are shown to be consistent with the "3c" super structure model. An abrupt change in the quadrupole shifts near 130 K for Fe_7Se_8 suggests that the spin-rotation transition proceeds abruptly. The isomer shifts for Fe_7Se_8 indicate a ferrous character for the iron atoms at all three sites. Similarly, some bumps, which are related to the spin rotation, in the temperature dependence of magnetic hyperfine fields for Fe_7Se_8. Fe_7Se_8 are found to have a orthohexagonal crystal structure.

PACS numbers: 76.80.+y
Keywords: Spin rotation transition, Ferrimagnetism, Mössbauer spectroscopy, Fe_7Se_8

Fe_7Se_8의 결정학적 및 자기적 구조

김응찬*
영남대학교 물리학과, 경산 38541, 대한민국

(2018년 12월 3일 받음, 2019년 1월 3일 수정본 받음, 2019년 1월 16일 게재 확정)

^{57}Fe을 첨가해서 제조한 준 강자성물질 Fe_7Se_8에 대해 4 K에서 450 K에 이르는 온도구간에서 뫼스바우어분광 실험을 실시하였다. 3세트의 6개선 초미세자기장 특성이 나타났고 이것은 자기적으로 서로 다른 3가지 사이트로 구성된 초격자 결정으로 특징 지울 수 있었다. 저온 영역에서 나타난 결과를 보면 "3c" 초격자 모형과 잘 일치함을 알 수 있었다. 130 K 온도에서 Fe_7Se_8의 전기사중극자분열 값의 갑작스러운 변화는 스핀회전이 갑작스럽게 발생하는 것을 나타낸다. 이와 유사하게 Fe_7Se_8의 초미세자기장 값의 온도 의존성을 보면 130 K온도에서 스핀회전과 연관되어 갑자기 변화하는 것을 알 수 있다. Fe_7Se_8의 이성질체 이동 값은 3사이트 모두 +2가 철을 나타내었다. Fe_7Se_8의 결정구조는 직육방 결정구조를 나타내었다.

PACS numbers: 76.80.+y
Keywords: 스핀회전전이, 준 강자성, 뫼스바우어분광학, Fe_7Se_8

I. 서 론

Fe_7Se_8은 흥미로운 결정학적 전이와 자기적으로는 준 강자성 성질을 갖기 때문에 광범위하게 여러 해 동안 연구되어

*E-mail: eckim@yu.ac.kr

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

왔다 [1–8]. 준 강자성 물질 Fe_7Se_8은 시료를 열처리하는 방법에 따라 2가지의 결정학적 구조를 갖는다고 알려졌다 [1,3,4].

한가지 구조는 단위 세포의 길이가 c축을 따라서 기본적인 NiAs 구조의 단위 세포 보다 4배나 긴 triclinic superstructure ($4c$ 구조)를 갖는데 시료를 약 400°C 정도에서 10°C/min 속도로 서냉 시킴으로서 얻을 수 있다.

다른 한가지는 단위 세포의 길이가 c축을 따라서 기본적인 NiAs구조의 단위세포보다 3배 긴 orthohexagonal superstructure ($3c$ 구조)를 갖는데 시료를 약 400°C 정도에서 찬물에 급냉 시킴으로서 얻을 수 있다.

Okazaki [1,3,4], A. H. Morrish [7]등은 X선 회절 실험을 통해서 $3c$ 구조는 격자 상수 값이 $A = \sqrt{3}B = 12.54$ Å, $B = 2a = 7.24$ Å, $C = 3c = 17.51$이고, $4c$ 구조인 경우에는 $A = \sqrt{3}B = 12.54$ Å, $B = 2a = 7.24$ Å, $C = 4c = 23.54$ Å, $\alpha = 89.8°$, $\beta = 89.4°$, $\gamma = 90°$를 나타낸다고 보고하였다. (여기서 a, b, c는 기본적인 NiAs구조의 격자상수이다.) $3c$ 구조와 $4c$ 구조의 단위세포는 Fig. 1에 나타냈다.

K. Hirakawa [2]와 T. Kamimura [6]등은 magnetic torque와 magnetization 측정 방법을 통해서 그리고 M. Kawaminami [5] 등은 중성자 산란실험을 이용해서 Fe_7Se_8의 자기적 성질을 연구하였다. 이들의 연구에 의하면, Fe의 자기 모멘트가 고온에서는 c평면 (001)에 평행하게 놓여있고, 같은 atomic layer상에서는 각각의 모멘트들이 서로 같은 방향으로 평행하게 향하고 있는 반면, next layer 상에 놓여있는 모멘트와는 정반대로 평행을 이루고 있다고 발표하였다. 또한, Fe_7Se_8 결정의 온도가 Néel 온도에서 내려감에 따라서, 처음에는 c평면 (001)에 놓여있던 자기 모멘트가 c축[001]방향을 향해서 회전을 한다. 이러한 스핀회전의 유형은 시료의 결정학적 구조에 의존한다. $4c$ 구조에서는 스핀회전 과정이 약 220 K에서 시작되어 온도가 감소함에 따라서 점진적인 스핀회전이 일어나지만, $3c$ 구조의 경우는 스핀회전이 130 K에서 갑작스럽게 발생한다고 보고되었다. c축을 향한 스핀회전은 완벽하지 않아서, 심지어 4.2 K에서 조차도 c축과 약 20° 의 기울기를 갖는 것으로 관측되었다 [5].

A. H. Morrish [7] 등은 $3c$ 구조는 자기적으로 다른 A, B, C 3가지의 사이트가 orthohexagonal superstructure내에 3:2:2의 비율로 구성되어서 여기서 발생하는 뫼스바우어 스펙트럼은 $I_A : I_B : I_C = 3:2:2$의 intensity를 갖고 $4c$ 구조는 자기적으로 같지않은 A_1, A_2, B, C 4가지의 site가 1:2:2:2의 비율로 구성되어서 여기서 발생하는 뫼스바우어 스펙트럼의 Intensity 비는 $I_{A1} : I_{A2} : I_B : I_C = 1:2:2:2$가 된다고 분석하였다. (원래, A site는 A_1, A_2로 나누어 진다.) 또한 H. N. Ok [8] 등은 뫼스바우어 분광법을 통해 $3c$ 구조의 경우 3가지의 A, B, C site가 나타내고 있는 이성질체이동 값이 실온에서 0.65에서 0.70 mm /sec 사이 값을 갖는다고 발표하였다. 이러한 값은 +2가의 sulfide FeS가 Fe에 대한 상대적인 이성질체이동 값을 0.82 mm/sec를 나타내고, +3가의 sulfide인 Fe_3Se_4 (greigite)와 $CuFeS_4$가 Fe에 대한 상대적인 이성질체이동 값을 0.26과 0.21 mm/sec를 갖는다는 것으로부터 모든 A, B, C 사이트는 Fe^{2+} 상태를 갖는다고 보고하였다. Néel 온도는 H. N. Ok 등이 뫼스바우어 분광법을 사용해서 447 K로 측정을 하였다. 이 값은 Hirakawa등이 magnetic torque 측정법을 이용해서 구한 값 443 K보다는 약간 높고, Kawaminami 등이 중성자산란실험을 통해서 구한 값 455 K보다는 낮았다.

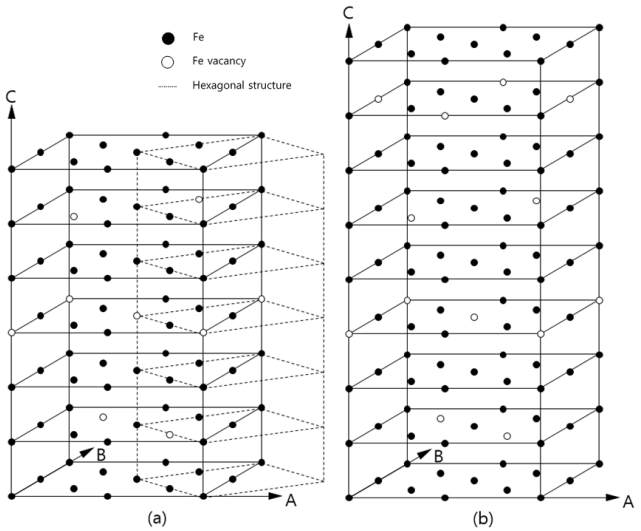

Fig. 1. Unit cells of Fe_7Se_8 (a) $3c$ superstructure and (b) $4c$ superstructure.

본 연구는 ^{57}Fe를 첨가한 $3c$ 초격자구조의 Fe_7Se_8을 제조한 후, 이 물질의 자기적 성질과 결정학적 구조 등을 조사하려고 한다.

II. 실 험

Fe_7Se_8은 직접합성법으로 제조되었다 [11]. 초기물질로 각각 99.995와 99.999%의 순도를 갖는 Fe와 Se을 정확하게 중량을 측정하여 진공상태의 석영관에 봉입하고 열처리하였다.

정확한 당량비로 혼합된 원소들을 진공상태의 석영관에 봉입하고 Se의 갑작스러운 증발을 방지하기 위하여 600°C에서 24시간 동안 천천히 열처리 한 후, 900°C에서 24시간 가열하고, 1100°C로 온도를 올려 1시간 동안 가열하고, 950°C에서 7일 동안 열처리 한 후 400°C로 온도를 유지시켰다가 차가운 물에 급냉시켰다.

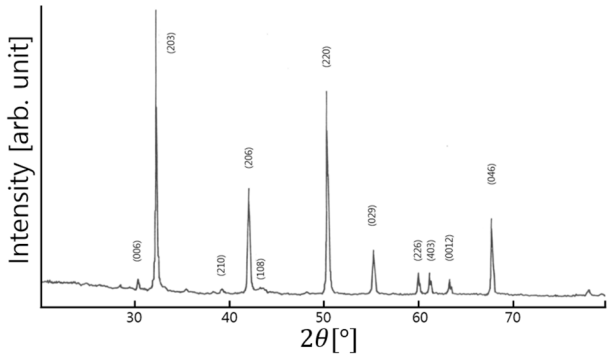

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Fe_7Se_8.

1차 열처리한 시료는 균질성을 좋게 하기 위하여 분말로 곱게 간 후 압축기를 사용해서 알약 형태로 만든 후 진공상태의 석영관에 봉입하고, 1100°C에서 1시간 동안 가열하고, 950°C에서 7일 동안 열처리 한 후 400°C로 온도를 내려 유지시키고 차가운 물에 급랭 시켰다. Se의 증발을 방지하기 위해서 석영관을 봉입할 때 특별히 주의를 기울였다. 두 개의 가는 목 부분을 가진 석영관을 제작하고 제일 아래 부분에 Se을 배열하고 다음은 Fe을 층으로 쌓은 후 진공상태에서 토치로 제일 위 목 부분을 절단하여 석영 앰플을 제작하였다. 토치로 석영관을 절단하기 전 Se과 Fe가 들어있는 석영관의 제일 아랫부분에 영향을 줄 수 있는 빛과 열을 차단시키기 위해 먹물 속에 담그고 절단을 하였다.

시편에 포함된 ^{57}Fe 동위철의 농도는 뫼스바우어 분광실험을 위해 6.7 at.%로 하였다. 뫼스바우어 분광 측정에는 널리 사용되는 FAST Com Tec사의 등가속도형 뫼스바우어 분광계를 사용하였고 Rh 매트릭스에 장착된 30 mCi의 ^{57}Co감마 선원을 사용하였다.

뫼스바우어 흡수체의 균일한 두께를 유지하기 위해 보론 나이트라이드 분말을 시편과 같이 균일하게 섞어서 보론 나이트라이드 평판 사이에 분포시켰다.

뫼스바우어 분광 실험시 실온 이상의 고온에서는 0.25 K온도 안정성을 갖는 가열로를 사용하였고 실온 이하의 저온에서는 0.30 K의 온도 안정성을 갖는 저온장치를 사용하여 측정하였다. Fe_7Se_8의 결정구조는 실온에서 X선 회절 실험을 통해 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

실온에서 실시한 X선 회절 실험결과 Fe_7Se_8은 직육방 초격자구조(orthohexagonal superstructure)를 갖는다는 것을 알 수 있었고 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 격자상수는 각각 $A = \sqrt{3}B = 12.5035$ Å, $B = 2a = 7.2189$ Å,

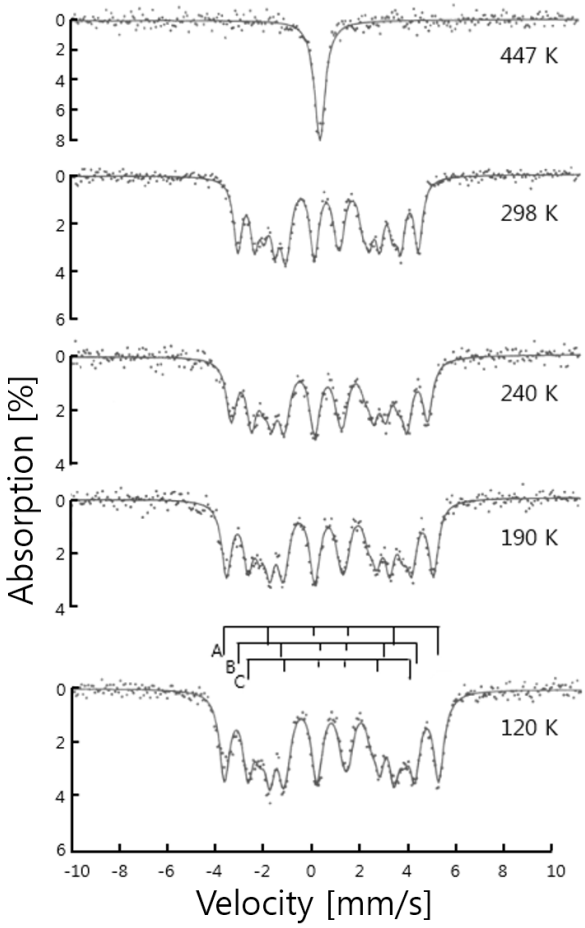

Fig. 3. Mössbauer spectra of Fe_7Se_8 at 120, 190, 240, 298, 447 K.

$C = 3c = 17.471$ Å로 측정되었고 이 값은 Okazaki [1,3,4] 등이 보고한 값과 잘 일치한다.

뫼스바우어 분광실험은 4 K에서 450 K에 이르는 온도 구간에서 측정하였는데 중요스펙트럼을 Fig. 3와 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에는 100 K에서 450 K 사이의 고온영역에서 측정한 뫼스바우어 스펙트럼 중 주요 스펙트럼을 나타내었다. A, B와 C의 세 개의 사이트는 Boumford와 Morrish 등 [8]이 "3c" 구조의 시편에 대해 실시한 결과와 잘 일치한다. 뫼스바우어 스펙트럼 분석 결과 초미세자기장 값, 전기사중극자분열 값과 이성질체이동 값들과 Fe사이트들의 숫자 등이 H. N. Ok과 C. S. Kim [8–10] 등이 "3c" 구조의 시편에 대해 실시한 뫼스바우어 분광실험 등과 잘 일치한다. 고온영역에서 측정된 A, B와 C사이트의 숫자 비율은 Okazaki 등이 예측한 A:B:C = 3:2:2의 비율과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 액체 헬륨 온도인 4 K에서 액체질소 온도인 78 K온도 사이의 저온 영역에서 측정한 스펙트럼을 나타내었다. 저온 영역에서의 뫼스바우어 스펙트럼은 자기적으로

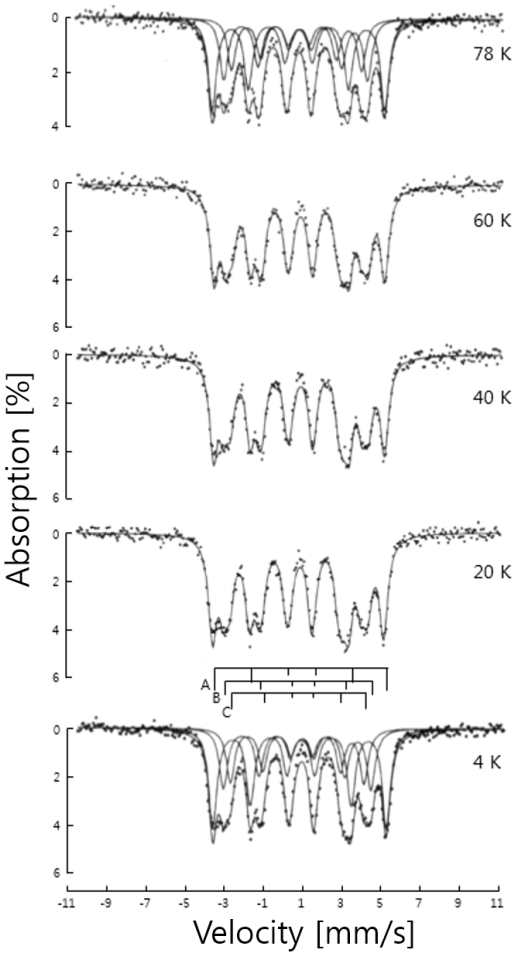

Fig. 4. Mössbauer spectra of Fe_7Se_8 at 4, 20, 40, 60 and 78 K. The solid curve on the data points indicates the least-squares fit of 18 Lorentzians. The line position and relative intensity ratios are shown by the line.

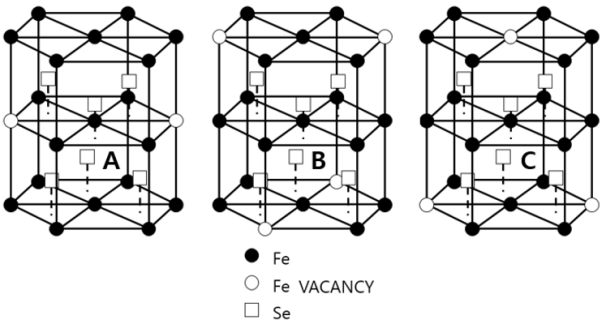

Fig. 5. Three magnetic sites of Fe ions in the "3c" structure of Fe_7Se_8 crystal.

서로 다른 3가지의 부분 스펙트럼으로 구성이 되었는데, 이것은 Fe_7Se_8의 스펙트럼과 매우 일치한다. 이러한 뫼스바우어 스펙트럼은 최소자승법의 컴퓨터 프로그램을 사용하여 3세트의 6 Lorentzian 라인으로 분석하였고 분석결과는 Table 1에 나타내었다 [11].

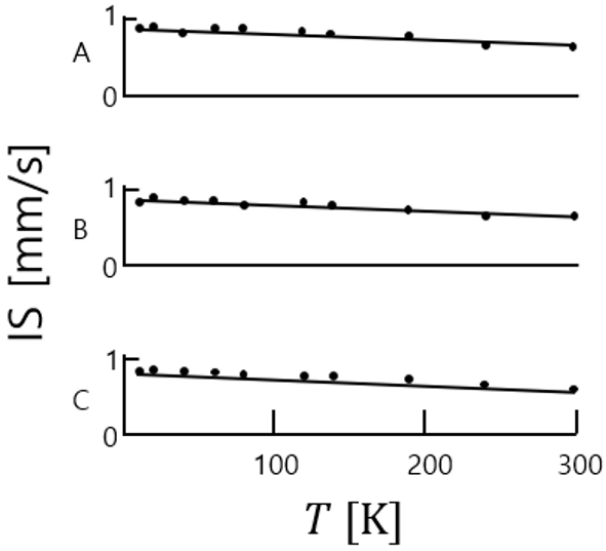

Fig. 6. Temperature dependence of the isomer shift IS for Fe_7Se_8.

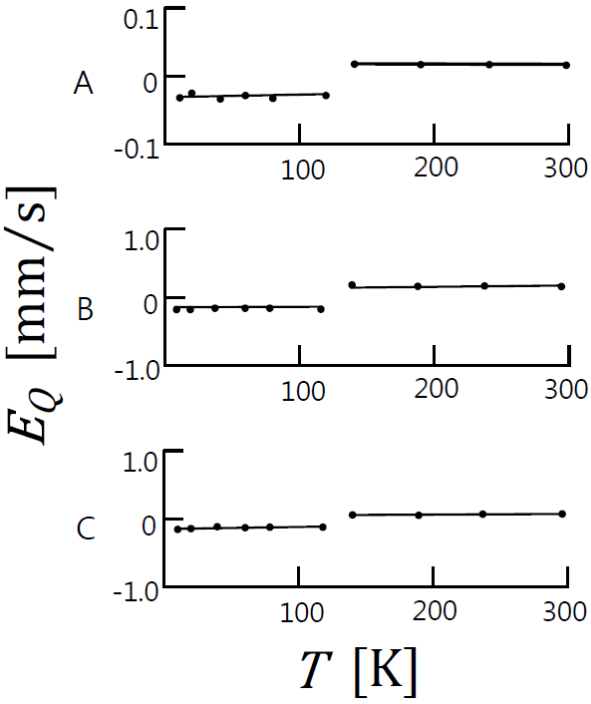

Fig. 7. Temperature dependence of the quadrupole splitting E_Q for Fe_7Se_8.

저온 영역에서의 뫼스바우어분광 실험 결과는 Okazaki의 3c 초격자 모델과 잘 일치하였다. 저온 영역에서 나타난 이성질체이동 값 0.78 - 0.86 mm/s은 세가지 사이트의 Fe상태는 Fe^{2+}를 갖는다는 것을 알려준다. 왜냐하면 Fe에 대해 상대적으로 0.82 mm/s의 이성질체이동 값을 갖는 FeS는 Fe^{2+} 상태이고, 각각 0.26 mm/s와 0.21 mm/s의 이성질체이동 값을 갖는 Fe_3S_4와 $CuFeS_4$의 경우는 Fe^{3+}

Table 1. Magnetic hyperfine field H, quadrupole shift E_Q, and isomer shift IS at verious temperature T for Fe_7Se_8 relative to iron metal.

Temperature (K)	Subspectrum	Intensity ratio	H (kOe)	IS (mm/s)	E_Q (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	208 ± 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

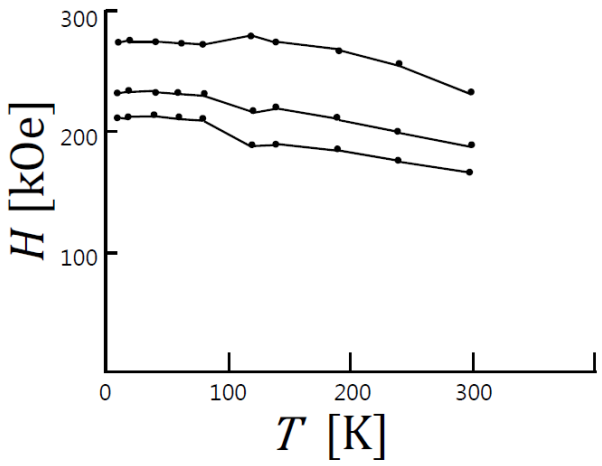

Fig. 8. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field H for Fe_7Se_8.

의 상태를 갖기 때문이다 [13,14].

세가지 초미세자기장 값들은 Fig. 5에 나타낸 자기적으로 서로 다른 세가지 사이트로부터 발생했다고 해석할 수 있다. Fig. 5에 나타낸 A, B와 C 사이트들은 직육방 초격자 구조(orthohexagonal superstructure)를 갖는 Fe_7Se_8 내에 3:2:2의 비율로 존재한다. 근본적으로 A사이트는 다시 A_1 사이트와 A_2 사이트 두 가지로 나누어지는데, A_1 사이트는 Fig. 5에 A사이트에서 보면 c면상에 있는 Fe의 스핀 방향이 vacancy line과 같은 방향을 하고 있을 때이고 A_2 사이트는 Fe의 스핀 방향이 vacancy line과 60° 방향을 하고 있는 경우이다. 이들 두 A_1 과 A_2 사이트의 비는 1:2이다. Fig. 5에서 보면 A, B와 C사이트는 18, 14와 13개의 interplanar Fe-Se-Fe 초교환 상호작용 연결을 하고 있다. 이러한 초교환 상호작용 연결로부터 interplanar 상호작용보다 훨씬 약한 양이온-양이온 상호작용을 무시할 경우 초미세자기장 값의 크기는 18:14:13의 비율로 나타날 것이라고 기대할 수 있다. 4 K에서 측정된 3가지의 초미세자기장 값의 상대적인 비는 276 kOe:227 kOe:208 kOe = 18.00:14.80:13.57 이고 상대적 세기는 3.0:1.9:1.8 로서 Table 1에 나타내었다. 이 결과에서 보면 가장 큰 초미세자기장 값은 A사이트에서 비롯되었고 가장 작은 초미세자기장 값은 C사이트에서 비롯된 것이라고 결론을 내릴 수 있을 것이다. Fig. 5에서 보면 거의 완벽한 8면의 좌표에서 Fe이온들은 6개의 Se 이온들로부터 둘러싸여 있다. 격자상수 a = 3.617 Å과 c = 5.883 Å의 값을 가진 두 개의 Fe-Se결합 사이의 각을 계산해 보면 90 ± 0.15° 로 나타난다. 이것은 Table 1에 나타낸 전기사중극자분열 값이 왜 작게 나타나는가에 대한 이유이다.

온도 변화에 따른 이성질체이동 값은 Fig. 6에 나타냈는데 온도에 따른 이성질체이동 값의 기울기는 -0.000667 mm/s·k 정도로 제2차 도플러 효과와 잘 일치한다. 실온에서 A, B와 C사이트의 이성질체이동 값은 0.70, 0.69와 0.68 mm/s로 나타났는데 이 값들은 모든 A, B와 C사이트에서 Fe가 Fe^{2+} 로 존재함을 나타낸다.

Fig. 7과 Fig. 8에는 온도에 따른 전기사중극자분열 값 E_Q 와 온도에 따른 초미세자기장값 H 를 각각 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 전기사중극자분열 값은 A. H. Morrish 등이 행했던 3c 구조의 Fe_7Se_8 실험을 통해서 보고했던 것처럼 130 K를 중심으로 갑작스럽게 변하는 결과를 나타

낸다. 이것은 130 K이상의 온도에서는 (001) 면 (C축에 평행한 평면) 위에 있던 자기 모멘트들이 130 K온도 이하에서는 [001] 방향 (C축방향)으로 스핀회전을 일으킨다고 Okazaki 등이 보고한 결과와 부합된다.

또한, 이러한 스핀회전 현상으로 인해서 초미세자기장 값들도 130 K온도 부근에서 변화가 나타나서 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 이 온도 부근에서 불연속선을 나타낸다. Fe_7Se_8의 Néel 온도는 447 K로 측정되었다.

IV. 결 론

400°C에서 급냉시켜서 제조한 Fe_7Se_8는 $3c$ 구조를 나타내었다. 실온에서 취한 A, B와 C사이트의 이성질체이동 값은 0.70, 0.69와 0.68 mm/s로 나타났는데 이 값들로부터 모든 A, B와 C사이트에서 Fe가 Fe^{2+}로 존재함을 알 수 있었다. 130 K 온도에서 나타난 Fe_7Se_8의 전기사중극자분열 값의 갑작스러운 변화로부터 이 온도부근에서 스핀회전이 갑작스럽게 발생하는 것을 알 수 있었다. 이와 유사하게 Fe_7Se_8의 초미세자기장 값의 온도의존성을 보면 130 K온도 부근에서 스핀회전과 연관되어 갑자기 불연속적인 변화가 나타나는 것을 관측하였다. Fe_7Se_8의 Néel 온도는 447 K로 측정되었다.

감사의 글

이 연구는 2016년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것입니다.

REFERENCES

[1] A. Okazaki and K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **11**, 930 (1956).
[2] K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 929 (1957).
[3] A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **14**, 112 (1958).
[4] A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1162 (1961).
[5] M. Kawaminami and A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 924 (1967).
[6] T. Kamimura, K. Kamigaki, T. Hirone and K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 1235 (1967).
[7] C. Boumford and A. H. Morrish, Phys. Status. Solidi A **22**, 435 (1974).
[8] H. N. Ok and S. W. Lee, Phys. Rev. B **8**, 4267 (1973).
[9] D. H. Choi, I. B. Shim and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **320**, e575 (2008).
[10] B. S. Son, S. J. Kim, Y. H. Jo, M. H. Jung and B. W. Lee *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **320**, e699 (2008).
[11] S. J. Kim, W. C. Kim, B. W. Lee, J. C. Sur and and C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mater. **226**, 518 (2001).
[12] E. F. Bertaut, Acta Cryst. **6**, 557 (1953).
[13] S. R. Hong and H. N. Ok, Phys. Rev. B **11**, 4176 (1975).
[14] K. S. Baek, Y. S. Park and H. H. Ok, Phys. Rev. B **30**, 404 (1984).