

Fe-Se-Te계의 특성연구

최 승 한

경산대학교 자연과학대학 자연과학부

A Study on the Properties of Fe-Se-Te System

Seung-Han Choi

Faculty of Natural Science, Kyungsan University, Kyungsan 712-240

(1999년 3월 20일 받음, 1999년 7월 23일 최종수정본 받음)

초 록 Fe-Se-Te계 ($\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, $x=0.2, 0.5, 0.8$)의 특성을 X-선 회절법 및 Mössbauer 분광법에 의해 조사하였다. 결정구조는 세 시료 모두 주된 tetragonal PbO 구조와 hexagonal NiAs 구조가 일부 혼합된 형태를 보였으며 $x=0.5$ 의 경우 tetragonal 구조의 격자상수 값은 $a=3.795 \text{ \AA}$, $c=5.896 \text{ \AA}$ 이며 $c/a=1.55$ 로 나타났다.

다양한 온도변화에 의해 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 전체 시료 모두 초기 자기구조를 갖지 않는 강한 이중선(doublet)이 관측되었다. 조성 및 온도변화에 대해 뚜렷한 선형(line shape)의 변화는 관측되지 않았으나 결합상태에 약간의 변화를 보였다. 이성질체 이동(isomer shift)값과 사중극자 분열(quadrupole splitting)값 및 온도의존성을 분석한 결과 Fe는 low spin의 +2가 상태로 존재하며 강한 공유 결합상태임을 알 수 있었다. $x=0.8$ 의 경우 이성질체 이동값의 온도변화는 제2차 도플러 효과(second order Doppler effect)의 영향인 것으로 나타났다.

Abstract The properties of Fe-Se-Te system ($\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, $x=0.2, 0.5, 0.8$) have been studied by means of the X-ray diffraction method and Mössbauer spectroscopy. The results of X-ray diffraction patterns show that three samples have the mixed structure of tetragonal PbO and a small amount of hexagonal NiAs structure respectively. For $x=0.5$ the lattice parameters of tetragonal PbO structure are $a=3.795 \text{ \AA}$, $c=5.896 \text{ \AA}$ and $c/a=1.55$.

The Mössbauer spectra were obtained with the various temperature variation and then they do not exhibit magnetic hyperfine structure but show a strong doublet. The values of observed isomer shift and quadrupole splitting suggest that the irons of all samples exist in the +2 oxidation state with a major covalent contribution. The temperature dependence of isomer shift values for $x=0.8$ seems to be originated from the second order Doppler effect.

1. 서 론

철족(Iron-group)과 chalcogenides(S, Se, Te)로 이루어진 화합물들은 결정구조가 다양하고 자기적 특성 또한 매우 여러가지 상태를 나타낸다. 특히 전도성이 낮은 반도체 특성을 갖는 Se가 포함된 binary system FeSe는 구조 및 자기적으로 두가지 형태가 존재한다. α -FeSe는 PbO형의 tetragonal 구조이며 β -FeSe는 NiAs hexagonal 구조를¹⁾ 갖는다. 또한 자화율 측정에 의한 자기적 특성은 α -FeSe 경우 상자성(paramagnetism) 또는 약한 반강자성(antiferromagnetism) 물질이며 β -FeSe는 준강자성(ferrimagnetism)으로 알려져 있다.^{2, 3)}

1905년 Pierre Weiss에 의해 Fe_3S_4 (pyrrhotite)가 준강자성체라는 사실이 밝혀진 이래로 Chalcogenides와 Iron-group과의 화합물에 대한 연구는⁴⁾ Fe-S, Fe-S-Se, Fe-Te 화합물들을 통해 많은 관심속에 다양한 연구가 진행되어 왔다.

본 연구에서는 Se와 결정구조 및 화학적 성질은 유사하지만 원자의 크기, 전기음성도, 결합력 등이 다른 Te를 적

정 당량비로 혼합해서 만든 Fe-Se-Te계 ($\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, $x=0.2, 0.5, 0.8$)에 대한 결정구조 및 특성을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. Fe-Se에 Se대신 Te가 치환될 경우 온도와 조성비에 따른 결합형태 및 전자 분포의 특성 변화를 Mössbauer 파라미터를 통해 조사하였다.

2. 실 험

Fe-Se-Te계는 각각 99.99% 이상의 순도(purity)를 갖는 Fe, Se, Te를 mole비에 의해 혼합하여 진공중에서 원소의 직접합성법으로 제조하였다. 각각의 분말 시료들을 충분히 섞은후 반응물 재고를 위해 $10,000 \text{ Kg} \cdot \text{W}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압착하여 pellet 형태로 만들어 10^{-4} torr의 진공중에서 석영관내에 봉입하였다. 550°C 에서 44시간 동안 열처리한 후 0°C 냉각수에 급냉시켜 1차 시료를 만들었다. 시료의 균질성을 높이기 위해 1차 열처리된 시료를 미세분말로 만든후 위의 과정을 반복하여 990°C 에서 44시간 동안 2차 열처리 한 후 급냉시켜 최종 시료를 얻었다.

Mössbauer 측정을 위해 시료는 분말형태의 흡수체를 만

들어 사용하였으며 흡수율을 고려하여 유효두께가 0.05~0.1 g/cm²가 되도록 하였다.

결정구조 연구를 위해 분말법에 의한 X-선 회절실험이 수행되었으며 파장이 1.5418 Å 인 CuK α 를 선원으로 하는 Philips사의 PW1050 X-선 회절장치(Model TW-1300, 20 mA, 30 KV)를 사용하였다.

Mössbauer 분광기는 전기역학적 등가속도형인 Austin Science Associate, Inc.의 A-1 모델이며 γ -선원은 10 mCi의 Co/Pd 단일 선원이 사용되었다. 저온 스펙트럼 측정에는 액체 헬륨을 냉매로 사용하여 작동 온도영역이 4 K ~ 300 K인 Air Products and Chemical, Inc.의 Displex Closed-Cycle Refrigeration System(CSA-202 Model)을 사용하였고 고온에서는 Austin Science Associate, Inc.의 S8-VF Model이 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 실온에서 측정된 X-선 회절상을 분석한 결과이다. 조성비에 따른 X-선 회절상에는 큰 변화가 관측되지 않았으나 Te 조성비가 증가할수록 tetragonal PbO에 의한 peak가 증가하는 것으로 나타났다. 각 peak에 대한 Miller 지수는 JCPDS card와 Hull-Davey chart를 비교하여 결정하였다. 결정구조는 세시료 모두 주된 tetragonal PbO 구조와 약간의 hexagonal NiAs 구조가 혼합된 층상 구조를 가지며 각층은 금속결합으로 이루어져 있는 형태를 보였다. $x=0.5(\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ 의 경우 tetragonal 구조의 격자상수 값은 $a=3.795 \text{ \AA}$, $c=5.896 \text{ \AA}$ 이며 $c/a=1.55$ 로 나타났다.

첫째 peak의 위치는 동경분포함수에서 최인접 원자간의 거리로 변환되는데⁵⁾ 그림 1에서 첫 번째 최대 peak의 위치가 조성비 증가에 따라 회절 벡터가 감소하는 경향을 보여 치환량 증가에 따른 원자간의 거리가 멀어짐을 알 수 있었다. 이것은 Te(1.37Å)의 원자반경이 Se(1.17Å)의 원자반경에 비해 다소 크기 때문에 나타나는 결과로 보여진다.

그림 2와 3은 다양한 온도 변화에 의해 측정된 $x=0.5$, $x=0.8$ 에 대한 각각의 Mössbauer 스펙트럼들이다. 시료 모두 온도변화에 대해 뚜렷한 선형(line shape)의 변화를 보이지 않으며 초미세 자기구조를 갖지 못하는 강한 이중선으로 나타났다. 또한 Mössbauer peak의 비대칭성이 뚜렷히 관측되었는데 이것의 원인은 Goldanskii-Karayagin 효과나 결정의 특정 방향성이 존재할 것으로 예상할 수 있다. 본 시료에서 관측된 비대칭의 정도가 일반적 G-K 효과에 의한 것보다 매우 작고 시료의 온도에 따른 특성변화를 고려할 때 본 시료의 비대칭성은 주로 시료내에서의 결정이 갖는 특정 방향성(preferred orientation)에 의한 것으로 밝혀졌다.^{6~8)}

Mössbauer 파라미터는 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 최소자승법(least square method)에 의해 얻어졌으며 그림 4는 온도 변화에 대한 이성질체 이동(Isomer shift; I.S)값에 대한 것으로 자연철을 기준으로 한 상대적인 값이

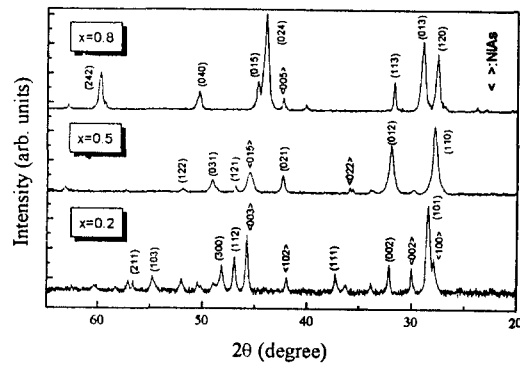


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of Fe-Se-Te system ($\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$).

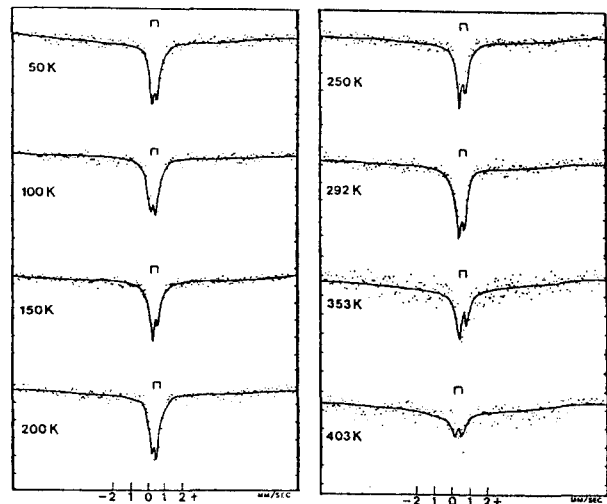


Fig. 2. Mössbauer spectra for $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ according to the variation of temperature.

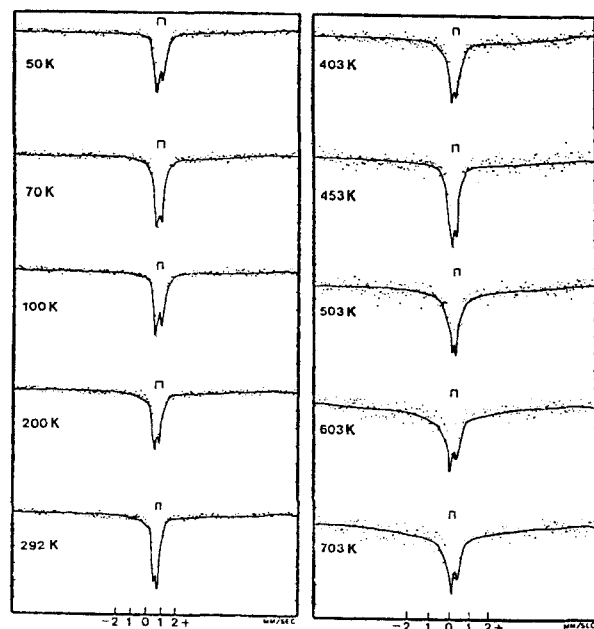


Fig. 3. Mössbauer spectra for $\text{FeSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ according to the variation of temperature.

다. 이성질체 이동값은 Mössbauer 원자의 valence orbital population 변화에 원인을 두고 있으며 주변 ligands의 σ -donor와 π -acceptor의 세기, 공유결합성, 전기음성도에 영향을 받게 된다.⁹⁾ 그러므로 이성질체 이동값을 통해서 원자의 가전자 상태를 알 수 있는데 그림 4에서 본 시료의 Fe는 low spin의 +2가 상태로 존재한다는 것을 보여주고 있다.¹⁰⁾ $x=0.2, 0.8$ 에서의 이성질체 이동값이 $x=0.5$ 에 비해 상대적으로 작게 나타난 것은 결합의 일부가 끊어진 상태를 갖는 불안정한 결합구조임을 의미한다. bonding mechanism을 알기 위해서는 군론(group theory)의 적용이 필요한데 δ -orbitals의 가능한 hybridization 중에서 d^3s hybridization 만이 가능하게 된다.¹¹⁾

Fe^{2+} 의 6개 3d 전자들 중에서 4개만이 hybrid orbitals를 만드는데 사용되고 나머지 2개는 lone pair 전자처럼 거동할 것이다. 그러나 층과 층 사이는 금속과 금속결합인 층상구조이므로 다섯 번째 전자는 이 결합에 참여할 것이다. 그러므로 하나의 전자만이 남아서 약한 자기장을 만들기 때문에 상자성(paramagnetism)을 띠게 되며 이것은 그림 2, 3의 Mössbauer 스펙트럼에서도 확인할 수 있었다.

d^3 의 hybridization 결합에서 하나의 결합이 끊어지면 한 궤도는 dehybridized되어 d^3s hybridized shells 내에 분포하고 있던 전자들의 일부가 Fe의 $3d^64s^2$ 구조와 대응하는 두 4s shell로 되돌아 오게 되어 그 결과 Fe 핵에서의 s-전자 밀도는 증가한다. 따라서 이러한 방법으로 $x=0.2, 0.8$ 에서 이성질체 이동값이 감소한 것으로 해석된다.

Mössbauer 분광법에서 에너지 이동을 완전하게 설명하기 위해서는 제2차 도플러 효과(second order Doppler effect; SOD)를 고려해야 한다. 왜냐하면 line-shift는 이성질체 이동에 의해서만 나타나지 않고 고온영역에서는 제2차 도플러 효과에 의해 선형적으로 감소하는데 그 감소율은 $7.29 \times 10^{-4} \text{ mm/s} \cdot \text{k}$ 로 알려져 있다.¹²⁾ 이것의 원인은 방출 또는 흡수하는 핵이 완전히 정지 상태가 아니고 격자점에서 진동하므로 발생하는데 그 진동주기는 Mössbauer life time 보다 훨씬 작아서 평균변위와 속도는 영이 되지만 속도의 평균제곱값은 Mössbauer life time과 유사한 값을 갖기 때문이다.¹⁰⁾

$x=0.2, 0.5$ 에서 이성질체 이동값의 고온 영역의 온도의존성은 제2차 도플러 효과와 관련시켜 볼 때 두 시료 모두 그 영향이 작은 것으로 보여진다. 그러나 $x=0.8$ 의 경우 이성질체 이동값의 온도 의존도는 SOD기울기에 거의 일치하여 감소함으로 제2차 도플러 효과에 의해 나타난 결과로 해석된다.

본 연구에서 Te의 성분이 커질수록 온도 의존성이 작아진 결과를 보였는데 이것은 Te의 원자반경이 Se보다 크며 결합력이 커져서 열에 의한 영향을 적게 받기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있겠다. 이러한 결과는 FeSe와 FeTe의 연구에서 chain내의 결합력은 거의 같으나 Te chain 사이의 결합력이 Se 경우 보다 2배나 큰 것으로 나타난 결과와 일치한다.¹³⁾

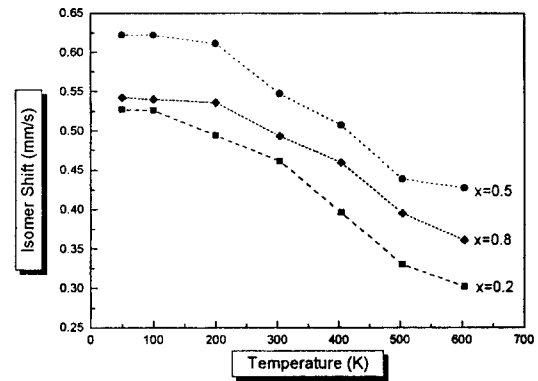


Fig. 4. The Isomer shift values with temperature variation for $FeSe_{1-x}Te_x$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$).

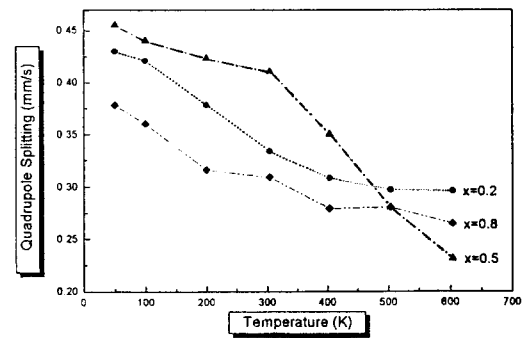


Fig. 5. The Quadrupole splitting values with temperature variation for $FeSe_{1-x}Te_x$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$).

Fig. 5는 전체 시료의 온도변화에 대한 사중극자 분열값(Quadrupole Splitting; Q.S)을 나타내고 있다. 이 값은 핵 주위의 전하분포가 입방대칭이 아닌 경우에는 핵 사중극자의 방향에 따라 에너지 준위가 달라지며 핵의 에너지 준위는 핵 위치에서의 전기장 기울기와 전기사중극자와의 상호작용에 따라 분열되어 나타나는 값이다. 또한 이것은 결정의 대칭성이 어떤 것인가에 따라 특정한 크기와 부호를 갖기 때문에 고려하여 있는 원자 주위의 대칭성을 연구하는데 이용 된다. 그림5에서 $x=0.5$ 의 사중극자 분열값이 $x=0.2, 0.8$ 에 비해 전체적으로 다소 증가 했는데 이것은 Fe의 주위가 어느정도 균일하지 않게 된 것으로 볼 수 있으며 이성질체 이동값과 연관지어 보면 공유결합력이 어느정도 약화된 것으로 해석된다. 결합의 이온적 성질이 커지면 사중극자 분열값과 이성질체 이동값이 증가하므로 이 시료는 결정의 공유결합성이 감소하고 이온적 성질이 상대적으로 증가하여 나타나 결과로 보여진다. 한편 $x=0.2, 0.8$ 의 경우 사중극자 분열값이 상대적으로 작게 나타나 비교적 강한 공유 결합 상태를 갖는 것으로 추론된다.

4. 결 론

본방법에 의해 실온에서 측정된 X-선 회절 실험결과 조성비에 따라 구조상에 큰 변화가 없음을 알았다. 시료 모두 결정구조는 주된 tetragonal PbO 구조와 약간의 hexagonal NiAs 구조가 혼합된 형태를 보였다. $x=0.5(FeSe_{0.5})$

Te_{0.5})의 경우 tetragonal 구조의 격자상수 값은 $a=3.795$ Å, $c=5.896$ Å 이며 $c/a=1.55$ 로 나타났다.

다양한 온도영역에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 전체적으로 온도변화에 대해 뚜렷한 선형의 변화를 보이지 않으며 초미세 자기구조를 갖지 못하는 강한 이중선으로 나타났다. Mössbauer 파라미터는 Lorentzian 함수를 모함수로 하는 최소자승법(least square method)에 의해 얻어졌다.

이성질체 이동값(isomer shifts; I.S)과 사중극자 분열값(Quadrupole Splitting; Q.S)으로 이루어 볼 때 Fe는 low spin의 +2가 상태로 존재하며 사중극자 분열값이 보통의 2가 철 화합물보다 작게 나타난 것과 온도변화에 따라 증가율이 매우 작다는 사실에서 강한 공유결합 상태임을 알 수 있었다.

$x=0.2$, 0.8 은 불안정한 결합구조로 생각되며 $x=0.5$ 는 결정의 공유 결합성이 상대적으로 약하다고 할 수 있다. 이러한 결과는 이성질체 이동값이 $x=0.2$, 0.8 에서 감소되며 $x=0.5$ 에서 사중극자 분열값이 가장 크게 나타난 결과에서 알 수 있었다. 또한 제2차 도플러 효과를 고려해 볼 때 이성질체 이동값의 온도 의존성은 $x=0.8$ 을 제외하고 두 시료 모두 그 영향이 작은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. G. Hägg and A.L. Kinderström, Z. Phys. Chem. **22**, 435 (1933).
2. B. K. Jain, A. K. Singh and K. Chandra; J. Phys., **F8**, 2625 (1978).
3. T. Hirone and S. Chiba, J. Phys. Soc. Japan., **11**(6), 666 (1956).
4. P. Weiss, J. Phys. **4**, 469, (1905).
5. Y. Waseda, *The Structure of Noncrystalline Materials*, McGraw-Hill, (1980)
6. K. Aggarwal and R.G. Mendiratta; Phys. Rev., **B16**, 3908 (1977).
7. J. B. Ward and V.H. McCann; J. Phys., **C12**, 873 (1979).
8. G. Albanese, C. Lamborizio and I. Ortalli; Nuovo. Cim., **B50**, 65 (1966).
9. Leopold, May, *Mössbauer Spectroscopy*, Ch.1, Plenum Press (1971).
10. Phillip Gülich, Rainer Link and Alfred Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Verlag (1978).
11. F. Bertaut, Ball. Soc.Sci, Bertange, **39**, 67 (1964).
12. C. L. Chien, Phys. Rev. **B18**, 1003 (1978).
13. K. Venugopalan, J. Varma and D.R.S Somayajulu, Phys. Lett. **103A**, 84 (1984).
1. G. Hägg and A.L. Kinderström, Z. Phys. Chem. **22**,