

Brownmillerite $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의
결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

Crystallographic and Magnetic Properties of Brownmillerite
 $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)

정중용*, 양주일, 윤성현

군산대학교 자연과학대학 물리학과, 군산시 미룡동 산68, 573-701

김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

발 표 개 요

산소의 빈자리가 질서 있게 정렬하는 비화학양론적(non-stoichiometric) 산소의 함량을 갖는 페롭스카이트 물질 경우에는 정상적인 페롭스카이트와 산소결핍 페롭스카이트가 혼재된 초 구조(superstructure)를 형성하며 이렇게 형성된 일련의 구조는 $A_nB_nO_{3n-1}$ 의 조성 식으로 표현된다. 이 때 $(n-1)$ 개의 BO_6 팔면체 층마다 BO_4 사면체 층이 반복되며 n 값이 ∞ 일 경우 ABO_3 , 2일 경우엔 $A_2B_2O_5$ 등이 될 수 있다. 따라서 $A_2B_2O_5$ 구조는 이상적인 페롭스카이트 구조에서 $(0k0)$ 평면마다 $\langle 010 \rangle$ 방향으로 두 개의 산소 빈자리가 생성되면서 꼭지점을 공통으로 하는 사면체 자리와 팔면체 자리의 층이 교대로 나타나게 되는데 이를 Brownmillerite 구조라고 한다. 현재까지의 연구는 주로 Brownmillerite 구조의 $SrFeO_{2.5}$ 와 $CaFeO_{2.5}$ 에 집중되어 있었음에 비해 이들의 고용체에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없었다. 본 연구에서는 Brownmillerite 구조 $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ 를 x 의 전 영역에서 균일한 고용체로 합성하고 그 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다.

Brownmillerite형 산화물 $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의 결정학적 및 자기적 성질을 알아보기 위해 x-선회절 분석법과 Mössbauer 분광법을 이용하였다. 먼저 적정 조성의 전구체(precursor)를 합성한 후 산소가 결핍된 분위기에서 열처리함으로써 여분의 산소가 제거된 다결정 시료분말을 얻었다. Rietveld 방법을 사용한 x-선 분석 결과, 합성된 시료의 결정구조는 공간군 $Pcmn$ ($x = 0, 0.3$), $Icmm$ ($x = 0.5, 0.7, 1.0$)인 orthorhombic 구조를 가지며, Sr의 함량이 증가함에 따라 격자상수가 모두 증가하였다. Sr이 Ca를 치환함에 따라 격자상수가 점차 증가하였으며 사면체 자리나 팔면체 자리 모두 상당히 찌그러져 b 축 방향으로 늘어난 형태였다. 결합거리나 O-Fe-O 결합각도는 조성비 x 에 따라 미세하게 증가하는 경향을 보였고 거꾸로 F-O-Fe 결합각도는 대체로 감소하는 것으로 나타났다.

Mössbauer 분석 결과 Néel 온도(T_N) 이하에서의 Mössbauer 스펙트럼은 조성에 관계없이 면적비 1 : 1인 날카로운 12선이 관측되었다. 분석 결과 이들은 팔면체 자리와 사면체 자리의 Fe 이온에 기인하며 각각 -0.3 mm/s 와 0.4 mm/s 정도의 전기4중극자 분열 값을 갖는 것으로 나타나 Fe 이온의 주변 원자 배치가 매우 왜곡되어 있음을 보여주었다. 80 K에서의 팔면체와 사면체의 이성질체이동 값은 각각 0.36 mm/s, 0.17 mm/s 정도로 Fe 이온이 +3가 상태로 결합하고 있음을 알 수 있다. T_N 이상에서의 Mössbauer 스펙트럼은 조성에 관계없이 1.6 mm/s 정도의 전기4중극자 분열 값을 갖는 이중선으로 나타났다. T_N 은 Sr의 함량이 증가함에 따라 760 K에서 710 K까지 단조 감소하였다. 두 공명흡수선의 면적 비는 조성에 관계없이 거의 1 : 1 로 나타났다.

Debye온도 분석결과 Sr의 치환량이 증가함에 따라 Debye 온도가 점차 감소하였다. 하지만 $x = 1.0$ 의 경우 다시 Debye 온도가 증가했다. 또한 사면체자리의 Debye 온도가 팔면체자리의 Debye 온도보다 더 높았으며 Fe이온이 사면체자리에서 더 견고하게 결합되어 있음을 의미한다.