

혼합원자가 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 페라이트계의 비화학양론과 물성 연구

呂鐵鉉[†] · 李殷石 · 片雄範 · 片戊實*

연세대학교 이과대학 화학과

*명지대학교 공과대학 화학공학과

(Received April 27, 1987)

A Study on Nonstoichiometry and Physical Properties of the Mixed Valency $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ Ferrite System

Chul Hyun Yo[†], Eun Seok Lee, Woong Bum Pyon, and Moo Sil Pyon*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Seoul 122, Korea

(Received April 27, 1987)

요 약. K_2NiF_4 형 층상구조를 갖는 새로운 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 계에서 $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ 및 1.00 인 비화학양론적 화합물 고용체를 $1,200^\circ C$ 대기압하에서 제조하였다. X-선 회절분석에 의하여 결정구조학적 상들은 모든 시료의 경우 정방정계임을 알 수 있었다. Mohr 염 분석으로 비화학양론적 화학식을 결정하였고 x 가 증가함에 따라 Fe^{4+} 의 몰수 (τ 값)가 증가하였다. $-100\sim 200^\circ C$ 의 온도범위에서 측정된 각 시료의 전기전도도는 $10^{-8}\sim 10^{-2}(\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ 범위의 반도체성을 보이며 활성화 에너지는 $0.02\sim 0.08(\text{eV})$ 의 범위에서 변하였다. $Sr_{1.00}Dy_{1.00}FeO_{4.04}$ 에 대한 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 혼합원자가 상태를 $200K$ 에서 측정된 Mössbauer spectrum으로 재확인 하였다.

ABSTRACT. Nonstoichiometric solid solutions of the $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ system ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.00) with layered K_2NiF_4 type structure were prepared at $1200^\circ C$ under atmospheric pressure. X-ray powder diffraction spectra show that the crystallographic phases of the samples are tetragonal within the x range. Nonstoichiometric chemical formulas have been determined by Mohr salt analysis and it shows that the amount of Fe^{4+} ion or τ value increases with increasing x . Electrical conductivities of the samples which were measured in the temperature range of $-100\sim 200^\circ C$ under atmospheric air pressure are varied within the semiconductivity range of $10^{-8}\sim 10^{-2}(\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ and the activation energies are also varied from 0.02 to 0.08 eV. Mixed valency state of Fe^{3+} and Fe^{4+} in the sample of $Sr_{1.00}Dy_{1.00}FeO_{4.04}$ was identified again by Mössbauer spectrum at $200K$.

서 론

1955년 경에 Balz와 Plieth에¹ 의해 처음 밝혀진 K_2NiF_4 형 구조는 2차원적 특성(two-dimensional character)을 가지며 최근에는 8면체 내에 전이금속을 넣은 물질이 많이 연구되고 있

다^{2~8}. 이미 알려진 바와 같이, 페로브스키트(perovskite)^{9~13}형 산화물에서 정팔면체의 중앙에 위치하는 Fe^{3+} 가 Fe^{4+} 로 치환되면 구조, 전도성, 자기적 성질등이 변하게 된다. K_2NiF_4 형 구조내에는 정방형으로 변형된 NiF_6 팔면체가 형성하는 페로브스키트 층과 산화물 층이 서로 연

속되는 2 차원적인 구조상의 특성을 보인다. 많은 화합물이 이와같은 구조를 가질수 있는데, 특히 할로겐 화합물과 산화물이 주로 알려져 있다.

$Sr_2FeO_{3+x}F_{1-x}$ 계의 연구⁶에서 F가 팔면체의 꼭지점의 상하부분에 존재하며 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 는 각각 그 공간배열에 따라 두가지 형태로 존재함을 보여주었다. 또한 팔면체 층간의 산화층인 Sr-O 층은 결합과 자기적 성질에 작은 영향을 주는 것으로 보고되고 있다^{6,8}. Mössbauer 연구에서 Fe^{3+} 가 증가하면 Fe^{4+} 의 이성질체이동 (isomer shift)이 감소하는 것으로 알려져 있다. 또한 고압산소하에서 제조한 $Sr_2FeO_{3.7}$ 의 Mössbauer 연구에서⁴, Fe^{3+} 가 두가지 상으로 존재함을 보여주었다. 높은 산소압력과 600°C에서 제조한, Sr-LnNiO₄ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd) 계의 연구에서³ 온도의 변화에 대한 전기전도도 측정결과 전기전도도 값이 $10^{-2} \sim 10^{-1} (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$ 범위에서 변하였다. 활성화에너지 (activation energy)는 약 0.01eV로 발표되었다.

따라서 본 연구에서는 K_2NiF_4 형인 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 3원소 산화물의 $x=0.00, 0.25, 0.05, 0.75$ 및 1.00 에 대하여 고용체 (solid solution)를 제조하고, X-선 회절법으로 그 구조를 확인하였다. x 값의 증가에 따르는 Fe^{4+} 의 몰수(τ 값)를 Mohr 염분석법을 이용하여 측정하였다. x 값과 혼합원자가 상태로 부터 비화학양인 y 값을 계산하고 이로서 비화학양론적 화학식을 세운다. 상압하에서 온도의 변화에 따른 전기전도도 측정으로 반도체메카니즘을 규명하였다. 또한 200 K에서 $x=0.00$ 에 대한 Mössbauer spectrum을 얻어 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 존재를 확인하였다.

실 험

분말시료를 얻기 위하여, $SrCO_3$, Dy_2O_3 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 등의 시약을 적당량 취하여, 30ml의 증류수와 40ml의 진한 질산에 완전히 용해시켰다. 이들을 가열하여 용액을 완전히 증발시키고 흑갈색의 영건분말을 얻었다. 이 분말을 잘 갈아서 약 5시간 동안 800°C에서 가열한 후 급냉시키고 다시 갈아서 대기압하에서

1200°C로 24시간 가열한 후 급냉시켜서 분말상태의 시료를 얻었다. 분말시료를 약 400mg씩 취하여, 2ton/cm²의 압력으로 약 2~3분간 압축하여 펠렛시료를 제조한다. 이들을 대기압하에서 1200°C로 24시간 동안 소결 (sintering) 시킨다.

X-선 회절분석에서 파장이 1.5418Å인 CuK α 선을 사용하여 15°~70°의 2 θ 범위내의 회절스펙트럼에서 측정된 d 값과 이론치 (theoretical values)가 잘 일치하므로 지수정합 (indexation)이 정확함을 알 수 있었다. 측정된 d 값으로 부터 최소 자승법에 따른 프로그램을 사용하여 격자상수 및 격자체적을 결정하였다.

Mohr 염 분석에서 barium diphenylamine p -sulfonate 포화용액인 지시약을 가하고, 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 용액과 0.1N Mohr 염 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 용액을 사용하여 적정한다. 전기전도도는 대기압하에서 -100~200°C의 범위에서 4단자법 (four probe dc-technique)으로 측정하였다. Mössbauer 분석은 200K에서 308-channel pulse-height analyzer가 내장된 spectrometer로 실시하였다. 광원은 14.4KeV γ -선을 내는 cobalt-57을 사용하였다. 시료를 잘 갈아서 직경 25.4mm, 두께 0.5mm의 흡수물질 (absorber)로 제조하였다.

실험결과

X-선 회절분석 결과 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 계에서 x 의 전 범위에 걸쳐서 그 구조가 정방정계 (tetragonal system)임을 알 수 있었다. 그 격자 상수와 단위세포의 체적은 Table 1에 수록한 바와 같다. 예상한 바와 같이 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 계는 K_2NiF_4 형의 층상구조를 갖는 것을, 두 격자 상수 a, c 의 큰 차이로 알 수 있었다. 각 시료의 단위세포의 부피는 약 180Å^3 으로 거의 일정한 값을 갖고 있다.

Mohr 염 분석은 $Sr_{1+x}Dy_{1-x}Fe^{\tau+2}Fe^{4+}O_{4-\frac{\tau}{2}+\frac{1}{2}}$ 로 표시되는 비화학양론적 화학식에서 τ 값은 Mohr 염의 Fe^{2+} 가 Fe^{4+} 를 Fe^{3+} 로 환원시키고, 남아있는 Fe^{2+} 를 0.1N $K_2Cr_2O_7$ 용액으로 적정하여 혼합원자가 상태를 분석하였다. 동일 시료에 대하여

Table 1. Lattice parameter, lattice volume and crystal system of the $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ as a function of x

x value	lattice parameter(Å)		volume (Å ³)	crystal system
	a	c		
0.00	3.870	12.02	180.0	tetragonal
0.25	3.871	12.03	180.3	tetragonal
0.50	3.876	12.04	180.9	tetragonal
0.75	3.868	12.06	180.4	tetragonal
1.00	3.864	12.05	179.9	tetragonal

Table 2. Mixed valence state, nonstoichiometric composition and chemical formulas of $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ system as a function of x

x value	τ value	y value	chemical formulas
0.00	0.08	-0.04	$Sr_{1.00}Dy_{1.00}Fe_{0.92}^{2+}Fe_{0.08}^{3+}O_{4.40}$
0.25	0.15	0.05	$Sr_{1.25}Dy_{0.75}Fe_{0.86}^{2+}Fe_{0.15}^{3+}O_{3.95}$
0.50	0.26	0.12	$Sr_{1.50}Dy_{0.50}Fe_{0.74}^{2+}Fe_{0.26}^{3+}O_{3.88}$
0.75	0.36	0.19	$Sr_{1.75}Dy_{0.25}Fe_{0.64}^{2+}Fe_{0.36}^{3+}O_{3.81}$
1.00	0.41	0.29	$Sr_{2.00}Fe_{0.59}^{2+}Fe_{0.41}^{3+}O_{3.71}$

Table 3. Activation energies of the system $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ as a function of x

x value	activation energy (eV)
0.00	0.08
0.25	0.05
0.50	0.03
0.75	0.03
1.00	0.02

Table 4. Mössbauer parameters of $Sr_{1.00}Dy_{1.00}FeO_{4.04}$ at 200K

composition (x)	temperature (K)	valency of Fe	I. S. ^a (mm/sec)	E_Q^b (mm/sec)	H_{int}^c (KOe)
x=0.00	200	III	0.39	—	499
		IV	0.21	0.82	—

^a I. S. : Isomer shift. ^b E_Q : Quadrupole splitting.
^c H_{int} : Hyperfine field.

3차래 이상의 적정을 실시하여 평균치를 취하였다. Table 2에 x 값의 변화에 따르는 Fe^{4+} 의 양(τ), 산소결함(y)과 그에 따르는 비화학양론적 화학식을 나타내었다. $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 계도 페로브스키트제에서와 같이 Sr^{2+} 가 증가함에 따

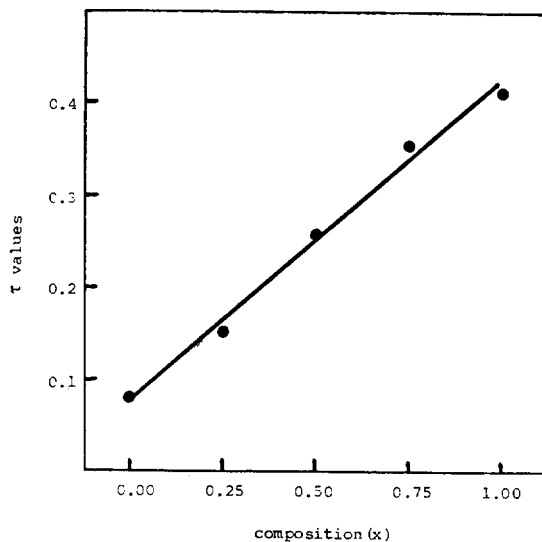


Fig. 1. Plot of τ vs. x in the $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ system.

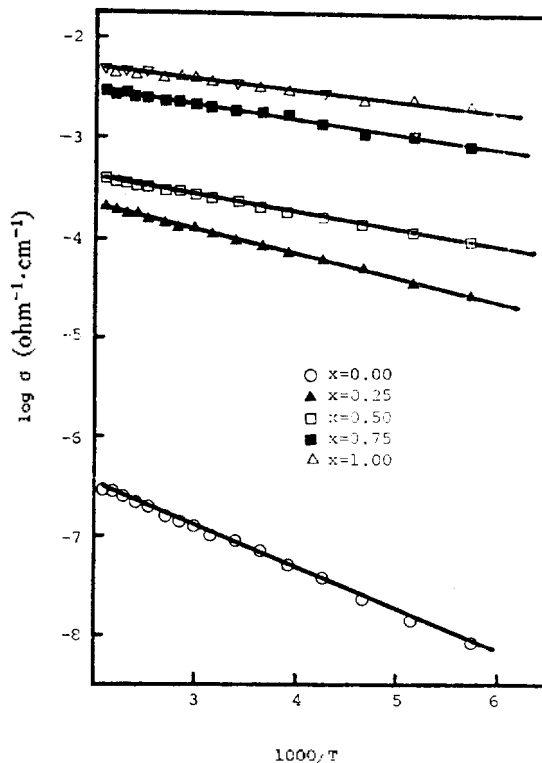


Fig. 2. Plot of $\log \sigma$ vs. $1000/T$ in the $Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ system.

라 τ 값과 (Fig. 1) y 값 (Table 2)이 증가됨을 볼 수 있다. 예외로서 $x=0.00$ 일때 만이 소량의 산소과잉(oxygen excess)을 나타낸다.

전기전도도 측정시 Laplume 식을⁴¹ 사용하여 계산하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시료는 반도체 영역의 전기전도성을 나타내며, 일정온도에서 x 값의 증가에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 보여준다. Fig. 2에서 각 시료에 대한 직선의 기울기로부터 활성화에너지(Ea: activation energy)를 계산하여 Table 3에 수록하였다. Fig. 3에서 $x=0.00$ 의 Mössbauer spectrum은 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 혼합원자가 상태를 보여주고 있다. Fe^{3+} 의 존재는 초미세분열(hyperfine splitting)을 보이는 6개의 피크로, Fe^{4+} 는 중앙에 위치한 두 피크로 확인되었다. Fe^{3+} 의 이성질체 이동(isomer shift)은 0.39mm/sec , 4중극자분열(quadrupole splitting)은 없으며, 초미세분열은 499KOe 이다. Fe^{4+} 는 이성질체 이동이 0.21mm/sec , 4중극자분열이 0.82mm/sec , 초미세분열은 나타나지 않고 있다.

고 찰

$Sr_{1+x}Dy_{1-x}FeO_{4-y}$ 계에서 $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ 및 1.00 의 고용체는 X-선 회절분석 결과 Table 1에서 보듯이 x 값의 전범위에 걸쳐서 결정구조가 정방정계임을 단일상으로 확인할 수 있었다. P. K. Gallagher 등이 발표한⁴ 바와같이, K_2NiF_4 형의 물질들은 페로브스키트층(perovskite layer) 사이에 (Sr, Dy)-O층이 교대로 겹치게 되어 이차원적 특성(2D-character)을 갖게 된다. 그 결과 페로브스키트 계와 비교할때, C축의 길이가 매우 길게 나타나게 된다. 그러한 경향은 Sr_3FeO_{6-7} 계⁴²에서 계속되어 축이 더욱 증가하는 것을 보여준다. 격자체적은 x 의 전범위에 걸쳐서 거의 일정하게 나타난다.

이미 연구된 $SrLaFeO_4$ 계와⁵ 비교할때 격자상수 a 의 값이 본 연구의 결과와 잘 일치하고 있으며, 격자상수 c 를 비교해 보면, $SrLaFeO_4$ 계가 약 12.7\AA 으로 본 실험의 결과보다 약간 큰 값을 갖는다. La^{3+} 의 이온 반경이 약 1.15\AA 임을 고려하면 z 축으로 확장은 당연한 결과이다.

한편, $Sr_2FeO_{3+x}F_{1-x}$ 계의⁶ c 값이 13\AA 이상인 것은 F가 정팔면체의 꼭지점에 위치하여, x 축 방향으로 길이가 증가하는 것으로 설명이 되고 있다. $Sr_xDy_{1-x}FeO_{3-y}$ 계에서는¹³ $x=0.5\sim 1.0$ 인 경우에 입방정계(cubic system)로서의 a 값과, 본 정방정계의 a 값이 잘 일치하고 있어서 2차원(2D) 구조중 페로브스키트 층은 정팔면체 구조가 보존됨을 알 수 있었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 Mohr 염 분석결과 $x=0.00$ 인 경우 $y=-0.04$ 인 산소결핍(oxygen deficiency) 형으로 변하였음을 알 수 있다. 또한 철의 혼합원자가 상태는 x 값이 증가함에 따라, Fe^{4+} 의 몰수(τ 값)가 증가하여 이미 연구된 $Sr_xDy_{1-x}FeO_{3-y}$ 계에서와 같은 경향을^{9,13} 보여준다.

각 시료의 전기전도도를 아레니우스도시(Arrhenius plots)한 것은 Fig. 2에서와 같이 좋은 직선 관계를 보인다. 대기압하, $-100\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 모든 시료는 온도의 상승에 따라 전기전도도가 증가함을 보인다. Table 2에서 비화학 양론적 화학식을 보면 x 의 증가에 따라 Fe^{4+} 의 몰수(τ 값)가 증가하며, $x=1.00$ 인 경우는 0.41 몰의 Fe^{4+} 가 존재한다. 그와같은 Fe^{4+} 의 증가에 따라 전기전도도가 일정온도에서 급격히 상승하는 것을 Fig. 2에서 보여주고 있다. 이 현상은 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온간에 전도성 전자가 건너뛸 정도로 전기운반체가 이동하는 혼합원자가⁹ 웨라이트 시료들의 건너뛸 전도성 메카니즘(hopping conduction mechanism)¹³으로 설명할 수 있다. $x=0.00$ 인 경우 전기전도도는 부도체에 가까운 값을 보이는 것은 τ 값이 대단히 작아서, 건너뛸 반도체 메카니즘이 불가능하기 때문이다. 이는 역으로 이 혼합원자가 웨라이트 계의 높은 전도도가 건너뛸 메카니즘에 의한 것임을 합리적으로 설명해 준다. $Sr_xFeO_{3+x}F_{1-x}$ 계의 연구에서⁶ $x=0.00$ 인 경우, 상온에서 전기전도도가 10^{-9} ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)인 부도체(insulator)였던 것이, $x=0.20$ 일때 1.8×10^{-2} ($\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)인 전형적인 반도체 성질을 갖는 것도 철의 혼합원자가에 의한 건너뛸 전도성의 좋은 예가 되며 본 연구의

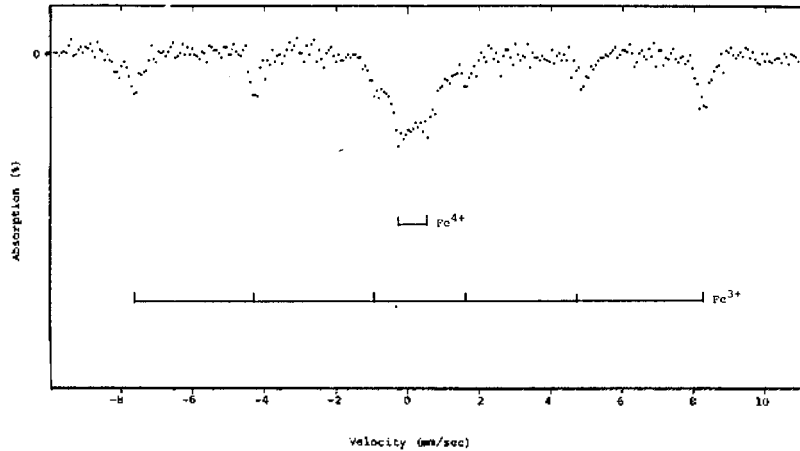


Fig. 3. Mössbauer spectrum of $Sr_{1.00}Dy_{1.00}FeO_{4.04}$ at 200K.

결과와 잘 일치한다. Fig. 2에서 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지(E_a)를 Table 3에서 보여 주고 있다. $x=0.00$ 에서의 활성화에너지는 0.08(eV)이고, $x=1.00$ 에서는 0.02(eV)가 되어 x 값의 증가에 따라 활성화에너지는 감소하는 경향을 보인다. K_2NiF_4 형 구조를 갖는 $SrLnNiO_4$ ($Ln=La, Sm, Eu, Gd$)계의³ 활성화에너지는 약 0.01(eV)로 본 연구의 활성화에너지와 유사한 값을 갖는다. 2D 형 혼합원자가 페라이트계는 반도체와 양도체의 성질을 동시에 나타내며 초전도체 (superconductor)로 사용할 수 있음을 나타내고 있다.

$Sr_{1.00}Dy_{1.00}FeO_{4.04}$ 의 피스바우어 스펙트럼을 보여주는 Fig. 3에서 중앙에 위치한 두개의 peak는 Fe^{4+} 이고, 이성질체 이동은 0.21mm/sec, 4 중극자분열은 0.82mm/sec이다. 이와같은 Fe^{4+} 의 두 peak가 Mohr 염분석에서 나타난 Fe^{4+} 의 존재를 재확인시켜 준다. Table 4에서 보듯이 Fe^{4+} 의 이성질체 이동은 Fe^{3+} 보다 작은 값을 보여 일반적인 경향과 잘 일치하고 있다. Fe^{3+} 는 이성질체 이동이 0.39mm/sec이며 초미세분열 (H_{int})이 499KOe이다. Fig. 3에 나타난 Fe^{3+} 의 초미세분열은 $x=0.00$ 인 경우 닐온도(Néel temperature)가 200K 이상임을 의미하며, $SrLaFeO_4$ 와 Sr_2FeO_3F 계의 닐온도가 380, 358(K)인 것을 감안하면 약 300K 이상에서 닐온도를 가질

것으로 예상된다. 또한 $SrLaFeO_4$ (IS=0.03mm/sec)⁵와 $Sr_2FeO_3F_{1-x}$ (IS=0.42mm/sec)계⁶에서 보여준 이성질체 이동 (IS=0.39mm/sec)과 같은 범위에 있음을 확인할 수 있었다.

본 연구는 1985~1987년도 과학재단의 연구비 지원으로 수행된 것인 바 당 재단에 깊은 감사 를 드리며, Mössbauer 분광분석에 도움을 주신 옥항남 교수께도 감사 를 드리는 바입니다.

인 용 문 헌

1. D. Balz and K. Pleith, *Z. Elektrochem.*, **59**, 545 (1955).
2. A. Daoudi and G. Le Flem, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1103 (1973).
3. G. Demazeau, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **18**, 159 (1976).
4. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2466 (1966).
5. J. L. Soubeyroux, P. Courbin, L. Fournes, D. Fruchart and G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **31**, 313 (1980).
6. F. Menil, N. Kinomura, L. Fournes, J. Portier and P. Hagenmuller, *Phys. Stat. Sol.*, **64**, 261 (1981).
7. R. Berjoan, J. P. Coutures, G. Le Flem and M. Saux, *J. Solid State Chem.*, **42**, 75 (1982).
8. G. Le Flem, G. Demazeau and P. Hagenmuller,

- J. Solid State Chem.*, **44**, 82 (1982).
9. H. Yamamura, H. Haneda, S. Shiraaki and K. Takada, *J. Solid State Chem.*, **39**, 75 (1981).
10. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi and Y. Takeda, *J. Solid State Chem.*, **39**, 75 (1981).
11. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and D. N. Buchanam, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2429 (1964).
12. J. E. MacChesney, R. C. Sherwood and J. F. Potter *J. Chem. Phys.*, **43**, 1909 (1965).
13. E. S. Lee, M. S. Thesis, Yonsei University, 1984.
14. J. Laplume, *L'onde Electrique*, Vol. XXXV, 113 (1955).