

## Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-y</sub>계의 비화학양론 및 자기적 특성

呂鐵鉉<sup>†</sup> · 盧權善 · 李成柱 · 金奎弘 · 吳應株\*

연세대학교 이과대학 화학과

\*명지대학교 이과대학 화학과

(1991. 1. 25 접수)

## Nonstoichiometry and Magnetic Property of the Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-y</sub> System

Chul Hyun Yo<sup>†</sup>, Kwon Sun Roh, Sung Joo Lee, Kyu Hong Kim, and Eung Ju Oh\*

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Chemistry, Myongji University, Yong In 449-800, Korea

(Received January 25, 1991)

**요 약.** Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-y</sub>계(x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00)의 시료들을 1200°C, 대기압하에서 제조하였다. 제조된 고용체들을 X-선 회절, 열분석, 전자현미경 마이크로그래프로 분석한다. X-선 회절분석에 의하면 조성이 x=0.00, 0.25, 0.50 및 0.75인 시료는 입방정계이고, x=1.00인 시료는 사방정계이다. 이 계에서 환산 격자부피는 x값이 증가함에 따라 증가한다. Co<sup>4+</sup>의 몰비인 τ값은 요오드 적정법으로 결정하고 x=0.50에서 최대값을 갖는다. 자기측정에 의하면 조성이 x=0.00, 0.25, 0.50 및 0.75에서는 강자성이 나타나고 x=1.00에서는 반강자성이 나타난다. 전기전도도 측정에 의하면 x=0.00, 0.25 및 1.00에서는 반도체성을 나타내고 x=0.50 및 0.75에서는 금속성을 나타낸다. 시료들의 자기적 및 전기적 성질들을 비화학양론적 조성식과 관련시켜 논의하였다.

**ABSTRACT.** A series of samples in the Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-y</sub> system (x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.00) have been produced by heating the reactants at 1200°C under atmospheric pressure. The solid solutions were analysed by X-ray diffraction spectra, thermal analysis, and SEM micrographs. X-ray powder diffraction assigns the compositions of x=0.00, 0.25, 0.50 and 0.75 to the cubic system and the composition of x=1.00 to the orthorhombic system. The reduced lattice volume is increased with increasing x values in the system. The mole ratio of Co<sup>4+</sup> or τ values are determined by the Iodometric titration method and are maximum at the composition of x=0.50. The magnetic measurement shows that a ferromagnetism is appeared in the compositions of x=0.00, 0.25, 0.50 and 0.75 and then an antiferromagnetism in the composition of x=1.00. The measurement of the electrical conductivity shows that the semiconductivity is appeared in the composition of x=0.00, 0.25 and 1.00 and the metallic conductivity in the composition of x=0.50 and 0.75. The magnetic and electrical properties of the samples are discussed with the nonstoichiometric chemical formulas.

### 서 론

페롭스카이트(perovskite)는 Perovskite라는 광물(CaTiO<sub>3</sub>)로부터 유래된 것으로서<sup>1</sup> 전기전도성, 초전도성, 강유전성 및 자기적 성질 등 많은 산업적 응용에 유용한 물성을 나타내고 있다. 페롭스카이트 구조를 갖는 조성식이 ACoO<sub>3-y</sub>(A=alkali-earth and

rare-earth metal)인 코발트 화합물의 경우 high spin계(<sup>5</sup>T<sub>2g</sub>)와 low spin계(<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)의 에너지 차이는 0.08 eV 이하이므로<sup>2-4</sup> 온도변화에 따른 스핀 상태의 변화가 가능하고, A=Ln인 경우 온도변화에 따른 역 자화율(inverse magnetic susceptibility)의 변화에서 평면(plateau)이<sup>5-10</sup> 나타나는 등의 여러 가지

독특한 성질이 나타난다.

Wold<sup>11</sup>는  $AMO_3$  ( $A = \text{rare-earth metal}$ ,  $M = \text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  및  $\text{V}^{3+}$ )에 대한 X-선 회절분석으로부터  $\text{LnCoO}_3$  및  $\text{LnVO}_3$ 은 결정구조가 입방정계(cubic)이고,  $\text{LnCoO}_3$ 의 경우는 Ln의 이온반경이 감소할수록 삼방정계 뒤틀림(rhomboidal distortion)은 감소하여  $\text{Ln} = \text{Sm}$ 인 경우의 결정구조는 입방정계라고 보고하였다. Grenier 등<sup>12,13</sup>은  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 계의 연구에서  $0.00 \leq x < 0.50$ 의 경우 결정구조는 삼방정계(rhomboidal)이며,  $0.50 \leq x \leq 0.80$ 의 경우 결정구조는 입방정계라고 보고하였다. Nitadori는<sup>14</sup>  $\text{NdCoO}_3$ 와  $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 계의 연구에서 결정구조는 입방정계임을 보고하였다.

Rao<sup>15</sup>는  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ )에 대한 자화율을 측정하여  $\text{NdCoO}_3$ 의 경우 온도범위 400~600 K에서 평면을 관찰하였으며, 이것을 high spin과 low spin의 코발트 이온들의 ordering에 의해 공간군이  $R\bar{3}c$ 에서  $R\bar{3}$ 로 전이하는 것으로 설명하였고, Mössbauer spectroscopy로부터 200 K 이상에서  $\text{Co}^{3+}$  (high spin state)는  $\text{Co}^{II}$  (low spin state)로 전자전이(electron transfer)를 한다고 보고하였다. Bhide<sup>16~18</sup>는  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.50$ ) 계에 대한 자화율 곡선으로부터  $x \leq 0.05$ 에서 평면을 관찰하였고, DTA 곡선에서  $x = 0.00$ 과 0.01에 대해 각각 680 K에서 작은 흡열피크(peak)를 관찰하였다고 보고하였다. 그리고  $x = 0.125$ 에서 상자성 큐리(paramagnetic Curie) 온도가 음의 값에서 양의 값으로 전이하였다고 보고했으며, Anderson<sup>19</sup>의 초교환 모델(superexchange model)로 설명하였다. 또한, 전기전도도의 측정으로부터  $x = 0.4$  이하에서는 반도체성이 나타나고  $x = 0.4$  이상에서는 금속성이 나타난다고 보고하였다. 본 연구실의<sup>20</sup>  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) 계에 대한 연구결과는  $x$ 값이 증가함에 따라 자화율은 감소하였으며, 이것을 상자성인  $\text{Gd}^{3+}$  이 반자성인  $\text{Ca}^{2+}$  으로 치환되어 고용체 내부의 자기모멘트가 감소하기 때문이라고 설명하였다. Takeda<sup>21,22</sup>은  $\text{SrCoO}_3$ -계의 합성조건에 따라 페롭스카이트 유사(고온상) 구조와 육방정계(hexagonal)인  $\text{BaNiO}_3$ 형(저온상) 구조를 갖으며,  $\text{SrCoO}_{2.5}$ 의 경우 고온상 구조를 갖고  $T_N$ 은 575 K이며, 800~900 K에서 고온상 구조에서 저온상 구조로 상전이가

일어난다고 보고하였다. 또한,  $\text{SrCoO}_{2.5}$ 의 자기구조는 G-type이며, 공간군은  $\text{Icmm-D}_{2h}$ <sup>28</sup>라 보고하였다. 그리고 저온에서는 거의 절연체와 비슷한 전기전도성이 나타나고 활성화에너지는 0.24 eV라고 보고하였다. 이상에서와 같이  $\text{LnCoO}_3$ 의 화학양론적 계와 (La, Sr)  $\text{CoO}_3$ 의 비화학양론적 계에 대한 고용체의 구조식과 일부 특성들이 부분적으로 연구된 바 있으나 (Nd, Sr)  $\text{CoO}_3$ -계의 비화학양론과 자기적 특성에 관한 연구는 아직 수행된 바 없다.

본 연구는  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  ( $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및 1.00) 계에 해당하는 고용체를 합성하고 시료분석을 위해 X-선 회절분석, 열분석, 전자현미경 분석을 실시하였다. 혼합 원자가 상태를 정량적으로 알아내기 위하여 요오드 적정법으로  $\text{Co}^{4+}$ 의 몰비인  $\tau$ 값을 측정하고,  $x$ 값과  $\tau$ 값으로  $y$ 값을 계산하여  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3+\tau}^{3+}\text{Co}_{\tau}^{4+}\text{O}_{3-y}$ 로 표시되는 비화학양론적 화학식을 설정하고자 한다. 한편, 시료들의 자기측정을 실시하여 스핀 상태의 이론적 고찰은 물론 자기적 특성 및 그 밖의 물성들을 비화학양론적 조성과 관련시켜 고찰하고자 한다.

## 실 험

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 계의  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및 1.00에 해당하는 조성의 고용체들을 제조하기 위하여 출발물질(starting material)로  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Aldrich Chem. Co., 99.9%),  $\text{SrCO}_3$  (Rare Metallic Co. LTD., 99.9%) 및  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 는 상온에서 대기 중의  $\text{CO}_2$ 를 흡수하므로 사용하기 전에는 반드시 800°C에서 2시간 이상 가열하여  $\text{CO}_2$ 를 완전히 제거한 후 정확한 양을 취하여 사용하였다. 고용체의 각 조성에 따라 출발물질들을 적정량으로 평량한 화학양론적 혼합물을 묽은 질산용액에 완전히 용해시킨 다음 건조시키고 질산염을 분해시키기 위하여 800°C에서 4시간 이상 열처리하여 마노막자(agate mortar)에서 잘 갈고 대기 중에서 1200°C의 고온으로 가열, 퀘칭(quenching) 및 갈기를 거듭하여 고체상 반응(solid-state reaction)을 진행시킨 후 퀘칭시켜 흑색 분말을 얻었다. 다만  $x = 1.00$ 의 경우 식히는 동안 저온상으로 전이되는 것을 방지하기 위해 강철판

사이에 소결된 시료를 넣고 압력을 가하여 분말로 만들었다.

시료의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였으며, 사용된 기종은 PHILIPS PW-1710 Diffractometer이고 광원은 파장이 1.5418Å인 CuK $\alpha$  선이다. X-선 회절분석 결과로부터 얻어진  $d_{(obs)}$  값과 intensity를 이용하여 JCPDS card를 찾고 각 피크(peak)에 대하여 밀러지수(Miller index)를 표기한 후 최소사승법을 이용하여 계산한  $d_{(cal)}$  값과  $d_{(obs)}$  값을 비교하여 밀러지수 표기가 정확함을 확인한 후 격자상수와 격자부피를 구하였다.

열분석은 시료의 증발(evaporation) 등에 의한 무게변화를 알아보기 위하여 TGA를 수행하였고, 상전이(phase transition)와 자기적 성질의 변화 등을 확인하기 위하여 DTA를 수행하였다. 사용된 DTA 및 TGA의 기종은 Rigaku DTC-10A(CN8081B 1)이고 온도 구간은 298~823 K이며, 가열속도(heat rate)는 5°C/min이다.

합성조건 등이 정확한지를 알아보고 고용체(solid solution) 형성을 확인하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였으며, 소결된 펠렛을 작은 조각으로 잘라내어 파단면을 조사하였다.

각 조성의 고용체에 포함된 Co<sup>4+</sup>의 양인  $\tau$  값을 결정하기 위하여 간접 요오드 적정법(indirect iodometric titration method)을 수행하였다. 시료를 과량의 KI 염과 반응시키면 시료내의 Co<sup>4+</sup> 및 Co<sup>3+</sup>은 KI 염에 의해 Co<sup>2+</sup>으로 환원되고 이 때 생성된 I<sub>2</sub>를 0.03 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5H<sub>2</sub>O 용액으로 적정한다. 이 때 용액 중의 I<sup>-</sup>는 공기 중의 산소와 반응(4 HI + O<sub>2</sub> → 2 I<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O)하여 I<sub>2</sub>를 생성하므로 모든 적정을 질소 분위기에서 실험하였다. 적정은 전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하였다. 전위차 적정의 장치는 지시전극(indicator electrode)으로서 백금전극, 기준전극(reference electrode)으로서 포화칼로멜(saturated calomel) 전극을 이용하였으며, 전위차계(potentiometer)로서 두 전극간의 전위차를 읽었다. 종말점(end point)은  $\Delta E/\Delta V$ 의 극대점으로 읽었다.

시료의 자화율(magnetic susceptibility)은 패러데이 천칭(Faraday balance)을 이용한 자기측정 방법으로 측정하였다. 표준물질로서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여

측정온도 구간에서 보정상수( $k$ )의 값을 구하였으며, 본 실험에서  $k$ 값은 3.139이다. 시료의 자화율은 각 온도 구간에서 4단계로 자기장의 세기를 변화시키면서 측정하였지만, 시료의 자기장세기 의존성을 관찰하지 못하였으므로 6500 Gauss의 자기장에서만 자화율을 측정하였다. 전기전도도 측정은 표준 사단자 적류법(standard four probe d.c. technique)으로 수행하였고, 전류와 전위차를 각각 독립적으로 측정하여 Laplace 식으로 전기전도도를 구하였다. 이 때 사용된 시료는 2.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력과 1200°C에서 24시간 소결하여 제조한 펠렛 시료이다. 측정시 압력은 대기압으로 유지시키고, 298~830 K의 온도 범위에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

일반적으로 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-y</sub>로 표시되는 비화학양론적 화학식을 갖는 페로브스카이트계에 대하여  $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및 1.00인 경우에 해당하는 고용체 시료를 대기압, 1200°C에서 제조하였다.

합성된 시료의 구조분석을 위하여 X-선 회절분석을 하였으며, X-선 회절분석 결과로부터 얻어진 격자상수(lattice parameter), 격자부피(lattice volume), 환산격자부피(reduced lattice volume) 및 결정계(crystal systems)를 Table 1에 나타내었다.  $x = 0.00, 0.25, 0.50$  및 0.75는 입방정계이었으며,  $x = 1.00$ 은 사방정계이다.  $x$ 값의 변화에 따른 격자부피의 변화는  $x = 0.00$  및 0.25에서 증가하는 경향을 나타냈고,  $x = 0.50$ 에서 급격히 감소하였으며  $x = 0.50$  및 0.75에서 다시 증가하였다. 그리고  $x = 1.00$ 에서 다시 급격한 증가를 나타내었다.  $x = 0.50$  및 1.00에서 급격한 감소와 증가는 결정구조상의 상전이에 의한 것으로 설명될 수 있다.

$x = 0.00, 0.25, 0.50$  및 0.75의 경우 모든 시료의 X-선 회절분석 spectra에서는 입방정계의 형태를 유지하나  $x$ 값이 증가할 수록 피크의 수는 감소하여  $x = 0.50$ 일 때 5개의 단순한 피크만이 나타난다. 따라서  $x = 0.00$  및 0.25의 경우는 격자의 작은 뒤틀림에 의하여 8개의 perovskite 단위가 단위세포를 구성하고 있는 입방정계의 결정구조를 갖고 있는 반면,  $x = 0.50$  및 0.75의 경우는 이상적인 perovski-

Table 1. Lattice parameters, lattice volumes, reduced lattice volumes, crystal systems for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system

$x$	Lattice parameter( $\text{\AA}$ )			Lattice volume( $\text{\AA}^3$ )	Reduced lattice volume( $\text{\AA}^3$ )	Crystal system
	$a$	$b$	$c$			
0.00	7.548	—	—	430.0	53.754	cubic
0.25	7.581	—	—	435.7	54.462	cubic
0.50	3.811	—	—	55.35	55.399	cubic
0.75	3.820	—	—	55.75	55.743	cubic
1.00	5.441	15.64	5.537	471.2	58.898	orthorhombic

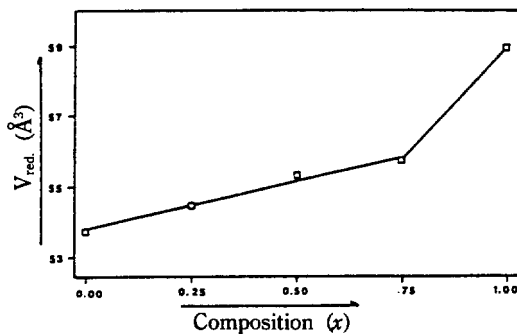


Fig. 1. Plot of reduced lattice volume vs.  $x$ -value for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

te의 구조인 단순 입방정계이다.  $x=1.00$ 의 경우는 사방정계로서 산소 팔면체층과 사면체층이 번갈아 나타나는 브라운밀러릿(brownmillerite) 구조를 갖는다.

모든 조성의 격자 채적을 비교하기 위하여 환산 격자채적을 이용하였다.  $x=0.00$  및 0.25의 경우는  $V_{\text{red}} = (a/2)^2$ ,  $x=1.00$ 의 경우는  $V_{\text{red}} = a/(2)^{1/2} \times b/4 \times c/(2)^{1/2}$  식을 이용하여 환산격자채적을 구하였다.  $x$ 값의 변화에 따른 환산격자부피의 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같다.  $x$ 값이 증가함에 따라 환산 격자부피는 증가하였으며, 이것은 이온반경이 큰  $\text{Sr}^{2+}$  (158 pm, CN=12)이 이온반경이 작은  $\text{Nd}^{3+}$  (141 pm, CN=12)을 치환함에 따라 환산 격자부피는 증가하는 것으로 생각된다.

열분석 결과는 TGA 곡선으로부터 모든 시료는 측정온도 범위에서 무게변화가 없었고,  $x=0.00$ 에 대한 DTA 곡선에서는 543 K에서 흡열피크를 관찰하였다. 이것은 high spin의  $\text{Co}^{3+}$ 와 low spin의  $\text{Co}^{\text{III}}$ 의 ordering에 의해 결정구조가  $R\bar{3}c$ 에서  $R\bar{3}$ 로 전이에 의한 상전이 피크이다.  $x=0.25, 0.50$  및 0.75

Table 2.  $x$ ,  $\tau$ ,  $y$  values, and nonstoichiometric chemical formula for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system

$x$	$\tau$	$y$	Chemical formula
0.00	0.00	0.00	$\text{NdCo(III)O}_{3.00}$
0.25	0.08	0.08	$\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co(III)}_{0.92}\text{Co(IV)}_{0.08}\text{O}_{2.92}$
0.50	0.17	0.16	$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co(III)}_{0.83}\text{Co(IV)}_{0.17}\text{O}_{2.84}$
0.75	0.16	0.29	$\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co(III)}_{0.84}\text{Co(IV)}_{0.16}\text{O}_{2.71}$
1.00	0.05	0.47	$\text{SrCo(III)}_{0.95}\text{Co(IV)}_{0.05}\text{O}_{2.53}$

는 어떠한 피크도 나타내지 않았다.  $x=1.00$ 에 대한 DTA 곡선에서는 523 K와 673 K에서 작은 흡열피크를 보이고 있다. 523 K의 피크는 Néel 온도에 의한 것이며, 673 K의 피크는 고온상 구조에서 저온상 구조로의 상전이에 의한 피크이다.

전자현미경 분석결과는  $x$ 값이 증가함에 따라 입자크기는 증가하였으며,  $x=0.00, 0.25$  및 0.50은 입자간의 경계면을 뚜렷이 볼 수 있는 반면  $x=0.75$  및 1.00에서는 약간의 낱알 경계가 분명치 않게 낱알간의 결합이 이루어짐에 따라 기공(pore)이 불규칙하게 이동되고 분정(segregation)의 현상을 보인다. 그렇지만 입자들의 균일한 분포로 보아 고용체가 형성되었음을 알 수 있었다.

요오드 적정법 분석으로부터  $x$ 값이 변함에 따라 생성되는  $\text{Co}^{4+}$ 의 몰비인  $\tau$ 값, 전기중성화 조건으로부터  $y = (x - \tau)/2$  식으로 구한 산소결함의 양인  $y$ 값 및 비화학양론적 조성식을 Table 2에 수록하였다.  $x=0.00, 0.25$  및 1.00의 경우는 작은  $\tau$ 값을 갖으며,  $x=0.50$  및 0.75의 경우는 상대적으로 큰  $\tau$ 값을 갖는다.  $\text{NdCoO}_3$ 의  $\text{Nd}^{3+}$ 을  $\text{Sr}^{2+}$ 로 치환할 때 고용체의 전기중성화 조건을 만족하기 위하여  $\text{Co}^{3+}$ 는  $\text{Co}^{4+}$ 로 산화되든지 산소공위가 생성되어야 한다. 따라서  $x=0.50$  및 0.75의 경우는 상대적으로 큰  $\tau$ 값을 갖음

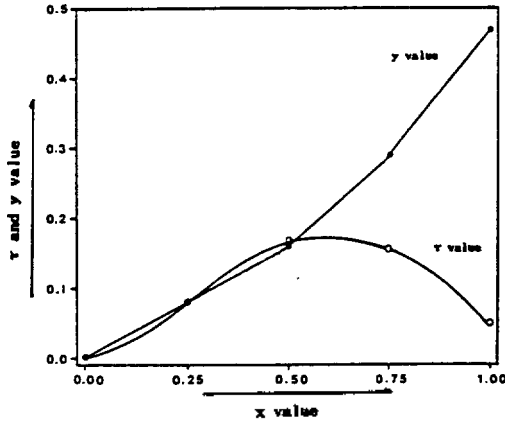


Fig. 2. Plot of  $\tau$  and  $y$  value vs.  $x$  value for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

으로써 이상적인 단순 perovskite 구조를 갖는데 기여한다.

산소결합의 양인  $y$ 값의 변화는  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 에서는 작은 값을 갖으며,  $x=1.00$ 에서는 상당히 큰 값을 갖는다.  $x=1.00$ 의 경우는 격자ener지를 감소시키기 위하여 산소공위의 일정한 배열이 일어나 상변화를 나타냈다. 또한, 산소공위의  $x=0.00$  및  $1.00$ 의 경우 비화학양론적 조성식은 X-선 회절분석 결과로부터 얻어진 화학적 조성식과 잘 일치한다.

$x$ 값의 변화에 따른  $\tau$ 값과  $y$ 값의 변화는 Fig. 2에서 보는 바와 같다.  $x$ 값이 증가함에 따라  $\tau$ 값 또는  $\text{Co}^{4+}$ 의 몰비는 증가하고,  $x=0.50$ 에서 최대값을 보이며  $x=0.75$  및  $1.00$ 에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 비화학양론 또는  $y$ 값은  $x$ 값이 증가함에 따라 증가하였다.

각 시료의 온도변화에 따른 역자화율( $\chi_M^{-1}$ )의 변화는 Fig. 3에서 보는 바와 같다.  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 의 경우  $x$ 값이 증가함에 따라 자화율은 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 상자성인  $\text{Nd}^{3+}$ 이 반자성인  $\text{Sr}^{2+}$ 로 치환되어 고용체 내부의 자기모멘트가 감소하기 때문이라 생각된다.  $x=1.00$ 의 경우 저온에서 자화율은  $x=0.75$ 보다 작지만 고온에서는  $x=0.75$ 보다 큰 자화율을 갖는다. 일반적으로 반강자성 물질은 스핀들이 반대방향으로 배열하고 온도가 상승함에 따라 스핀들의 배열이 불규칙해지면서 점차적으로 자화율은 증가하는 경향을

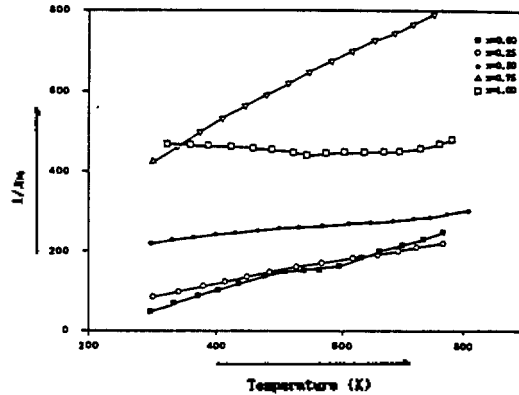


Fig. 3. Plot of  $1/\chi_M$  vs. temperature for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

보이고 있고 강자성 물질은 스핀들이 같은 방향으로 배열하고 온도가 상승함에 따라 스핀의 배열이 불규칙해지면서 점차적으로 자화율은 감소하는 경향을 보인다.

본 계의  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 에서는 온도가 증가함에 따라 자화율은 감소하였으므로 위의 일반적인 모델로부터 강자성임을 알 수 있고,  $x=1.00$ 의 경우는 반강자성임을 알 수 있다. 또한, Goodenough의<sup>23</sup> 초교환모델(superexchange model)에 의하면  $\text{Co}^{3+}$ 의  $e_g$  오비탈(orbital)은  $\text{O}^{2-}$ 의 채워진  $2p$  오비탈과 겹침(overlapping),  $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 으로 반강자성이 나타나고  $\text{Co}^{4+}$ 의 빈  $e_g$  오비탈(orbital)은  $\text{O}^{2-}$ 의 채워진  $2p$  오비탈과 겹침,  $\text{Co}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 으로 강자성이 나타난다.  $x=0.00$ 의 경우는 근본적으로 반강자성이지만 결정구조상<sup>18</sup> 스핀 배열이 반강자성 축으로부터 약하게 벗어나기 때문에 약강자성(ferrimagnetism)을 보인다고 생각된다.  $x=0.25, 0.50, 0.75$  및  $1.00$ 의 경우 요오드 적정법 분석으로부터  $\text{Co}^{4+}$ 의 존재를 확인하였으므로 강자성이 나타날 것으로 기대하였다. 그렇지만  $x=1.00$ 의 경우는 격자부피의 증가와 적은  $\text{Co}^{4+}$ 의 양 때문에 반강자성을 나타내었다고 생각된다.  $x=0.00$ 에 대한 자화율 곡선으로부터  $470\sim 580$  K 온도 구간에서 작은 평면을 관찰하였다. 이것은 낮은 스핀과 높은 스핀의 코발트 이온들 사이에 ordering에 의한 것으로 이 온도 구간에서 공간군은  $R\bar{3}c$ 에서  $R\bar{3}$ 로 전이한다.  $x=0.25, 0.50$  및  $0.75$ 에 대한 자화율 곡선에서는 평면을 관찰할 수 없었다.  $x=1.00$ 에 대한 자화율

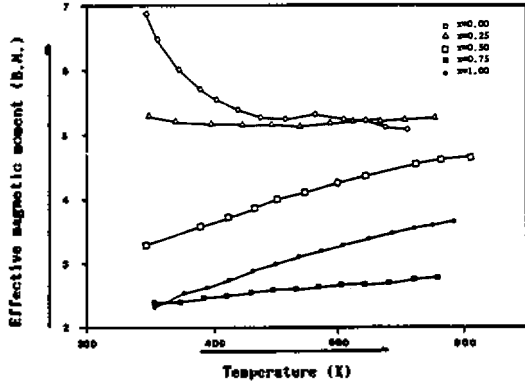


Fig. 4. Plot of effective magnetic moment vs. temperature for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

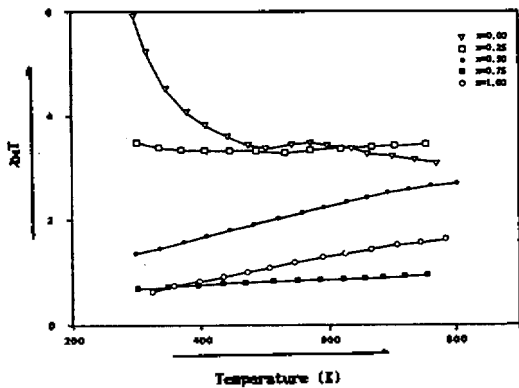


Fig. 5. Plot of  $\chi_M T$  vs. temperature for the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

곡선으로부터  $T_N=520$  K임을 알 수 있었고, 700 K 부근에서 급격한 감소는 고온상 구조에서 저온상 구조로 상전이에 의한 것임을 알 수 있었다.

온도변화에 따른 자기모멘트의 변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같다.  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 의 경우  $x$ 값이 증가함에 따라 자기모멘트는 감소하며  $x=1.00$ 은  $x=0.75$ 보다 큰 자기모멘트를 갖는다.  $x=1.00$ 의 경우는  $x$ 값의 증가에 따르는 자기모멘트의 감소보다는 거의 완전한 브라운밀러릿트로의 상전이에 따른 효과가 큰 것으로 설명할 수 있다. 또한 온도가 변함에 따라 자기모멘트는 지속적인 변화를 나타내고 있는데, 이것은 온도변화에 따른 스핀 상태의 지속적인 변화를 의미한다.

Fig. 5에  $x$ 값이 변함에 따라 높은 스핀과 낮은 스핀의 비( $\chi_M T$ )의 변화를 나타내었다.  $x=0.00$ 에서

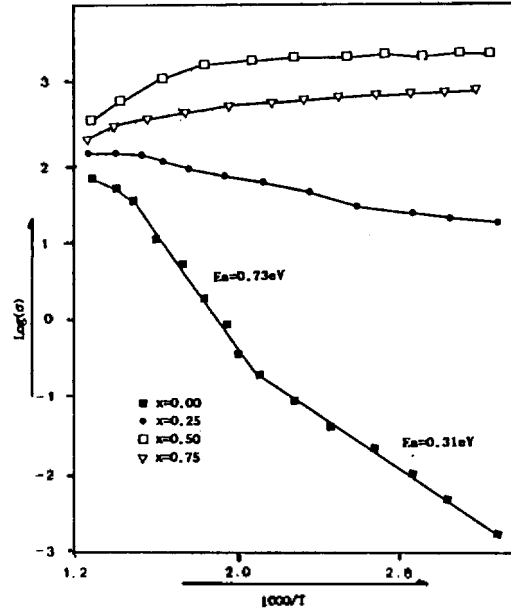


Fig. 6. Plot the  $\log(\sigma)$  vs.  $1000/T$  of  $x=0.00, 0.25, 0.50$  and  $0.75$  in the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

는 온도가 증가함에 따라 스핀 상태의 비는 감소하였고  $x=0.25$ 에서는 최소점이 나타나며,  $x=0.50, 0.75$  및  $1.00$ 에서는 증가하는 경향을 보이고 있다.  $x=0.00$  및  $0.25$ 에서는 축으로부터 약하게 벗어난 스핀 배열<sup>18</sup> 온도가 증가함에 따라 불규칙해지면서 급격한 자화율의 감소가 일어나고 스핀 상태의 비는 감소하는 것으로 생각된다.  $x=0.50, 0.75$  및  $1.00$ 의 경우는 온도가 증가하면 스핀 상태의 전이하는데 필요한 에너지가 증가하므로 high spin 상태는 증가하는 것으로 생각된다.

$x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 에 대해 온도변화에 따른 전기전도도의 변화는 Fig. 6에서 보는 바와 같다.  $x=0.50$ 에서 가장 큰 전기전도도 값을 갖으며,  $x$ 값이 증가 또는 감소함에 따라 전기전도도는 감소하였다. 이것은 비화학양론적 조성식 또는  $\tau$ 값으로부터 예상한 결과와 잘 일치한다.  $x=0.00$  및  $0.25$ 인 시료의 전기전도도는 반도체성을 나타내고  $x=0.50$  및  $0.75$ 인 경우는 금속성을 나타내므로 실용성이 큰 산화물 반도체이다.  $x=0.00$ 의 경우 298~490 K의 온도 구간에서 활성화에너지는 0.31 eV이고, 490~630 K의 온도 구간에서 활성화에너지는 0.73 eV이다. 490 K 부근에서 활성화에너지의 변화는 높은 스핀과

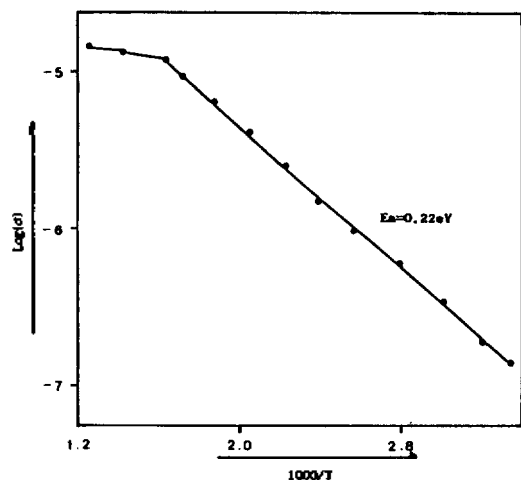


Fig. 7. Plot of  $\log(\sigma)$  vs.  $1000/T$  of  $x=1.00$  in the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  system.

낮은 스핀의 코발트 이온들의 ordering에 의한 것이다.

$x=1.00$ 의 경우 온도변화에 따른 전기전도도의 변화는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 전이점을 나타내고 상당히 작은 반도체성을 보인다. 그리고 650 K 이하에서 활성화에너지는 0.22 eV이다. 650 K 부근에서의 전이점은 고온상에서 저온상으로 결정구조의 변화에 의한 것으로 생각된다.  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 계에서  $\text{Nd}^{3+}$ 를  $\text{Sr}^{2+}$ 가 치환함에 따라  $\text{Co}^{3+}$  및  $\text{Co}^{4+}$ 의 혼합원자가 상태를 이루므로 반도체성은 그 두 혼합원자간의 이온간에 전도성 전자의 건너뛰(hopping) 메카니즘으로 설명할 수 있다

## 결 론

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}^{3+}_y\text{Co}^{4+}_{1-y}\text{O}_{3-x/2+y/2}$ 로 표시되는 비화학양론적 화학식의  $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$  및  $1.00$ 에 대응하는 새로운 페로브스카이트 고용체들을 합성하였다.  $x=0.00, 0.25, 0.50$  및  $0.75$ 인 화합물들은 입방정계이고  $x=1.00$ 인 화합물에서 브라운밀러릿트 구조를 사방정계임을 X-선 회절분석법으로 확인하였다. 요오드 적정법으로  $\text{Co}^{4+}$ 의 몰비인  $\tau$ 값을 측정함으로써 혼합원자가 상태를 분석하고,  $y=(x-\tau)/2$  식으로  $y$ 값을 구함으로써 각  $x$ 값에 대응하는 비화학양론적 화학식을 설정하였다. 비화학양론적 조성들이 고용체들의 물성을 좌우하는 주요인이므로

그 화학식들은 이 페로브스카이트계의 물성을 예측하는데 중요한 기초 자료가 된다. 자기측정을 실시하여 자기적 특성을 비화학양론과 관련시켜 설명하였고, 리간드장 이론으로 스핀 상태를 고찰하였다. 한편, 전기전도도를 측정하여  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ 계의 페로브스카이트 고용체들은 금속성과 반도체성의 경계영역의 전기전도성을 갖으므로 실용성이 기대되는 산화물 제임을 알았다.

이 연구는 1989년도 한국과학재단 목적기초연구비 지원에 의한 결과임. 한국과학재단과 자기측정에 도움을 주신 최진호 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

1. F. S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compound", pergamon press, Oxford (1968).
2. P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **155**(3), 932 (1967).
3. B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci)*, **93**(3), 313 (1984).
4. G. Demazeau, J. C. Grenier, and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 451 (1980).
5. W. H. Madhusudan, P. Ganguly, and C. N. R. Rao, *J. C. S. Dalton*, **3**, 397 (1980).
6. G. Demazern, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 451 (1980).
7. J. Nakamura, M. Misono, and Y. Yoneda, *J. Catal.*, **93**(1), 151 (1983).
8. B. Viswanathan and S. George Indian, *J. Chem. Sect. A*, **22A**(12), 1026 (1983).
9. F. Ma, Y. Chen, and H. Lou Zhongguo, *Xitu Xuebao*, **3**(4), 50 (1985).
10. D. N. Zybin, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.*, **12**(10), 622 (1986).
11. Aron Wold and Roland Word, *Phys. Rev.*, **76**, 1029 (1954).
12. F. Askham, I. Fankuchen, and R. Word, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3799 (1950).
13. S. B. Patil, D. K. Chakrabarty, M. V. Babu, and S. N. Shringi, *Phys. Stat. Sol.*, **65**(a), 65 (1981).
14. Taihei Nitadori, Tatsumi, and Makoto Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621 (1988).
15. D. S. Rajoria, V. G. Bhide, G. R. Rao, and C. N.

- R. Rao, *J. C. S. Faraday II*, **70**, 512 (1974).
16. V. G. Bhide and D. S. Rajaria, *Phys. Rev. B*, **12**(7), 2832 (1975).
17. B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Journal of the Solid State Chemistry*, **50**, 33 (1983).
18. V. G. Bhide, D. S. Rajoria, and Y. S. Reddy, *Phys. Rev. B*, **8**(11), 5028 (1973).
19. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
20. W. B. Pyun, Ph. D. thesis, Yonsei University, pp. 69-70 (1989).
21. T. Takeda, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **33**(4), 970 (1972).
22. T. Takeda and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **33**(4), 973 (1972).
23. J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 287 (1958).