

페롭스카이트 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$)계의 비화학양론과 특성 연구

呂鐵鉉[†] · 李勝顯 · 李成柱 · 朴聖績^{*}

연세대학교 이과대학 화학과

^{*}전주대학교 이공대학 화학과

(1991. 5. 29 접수)

Nonstoichiometry and Characteristics of the Perovskite $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$) Systems

Chul Hyun Yo[†], Seung Hyun Lee, Sung Joo Lee, and Sung Ho Park^{*}

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

^{}Department of Chemistry, Chonju University, Chonju 560-759, Korea*

(Received May 29, 1991)

요 약. 페롭스카이트 구조를 갖는 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$)계에서 $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ 및 1.00 인 비화학양론적 화합물 고용체를 1200°C 대기압에서 제조하였다. X-선 회절분석을 통하여 모든 조성의 고용체들에 대한 결정구조를 조사하였다. $Y_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계의 경우는 x 값이 증가함에 따라 환산 격자 부피가 감소하였고, $Y_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계의 경우는 x 의 증가에 따라 환산 부피가 증가하였다. 그 고용체들의 Fe^{3+} 에 대한 Fe^{4+} 의 몰비 τ 값은 Mohr법 분석법으로 구하였고 그 혼합 원자가 상태는 298 K 에서 Mössbauer 분광분석으로 확인하였다. x 값과 τ 값으로부터 y 값을 계산하여 비화학양론적 화학식을 확정하였다. 전도성 메카니즘은 혼합원자가 상태간의 전도성 전자 건너뛰 모델로 설명하였다.

ABSTRACT. Nonstoichiometric solid solutions of $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$, ($A=Ca, Sr$) systems with perovskite structure were prepared for $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.00 at 1200°C under atmospheric pressure, respectively. Crystallographic structures of the solid solutions of all compositions have been determined by the analysis of X-ray diffraction patterns. Reduced lattice volume of the $Y_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system was decreased with increasing x value and that of the $Y_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ system was increased with increasing the x value. The mole ratios of Fe^{4+} to Fe^{3+} , τ , values in the solid solutions have been determined by Mohr salt's method of analysis and then the mixed valency was identified by Mössbauer spectroscopic analysis at 298 K . The y values were calculated from the x and τ , and then nonstoichiometric chemical formulas were fixed. The conduction mechanism could be explained by hopping model of the conduction electrons between the mixed valence states.

서 론

페롭스카이트(perovskite)형 산화물(ABO_3)은 전기적, 자기적 특성 때문에 laser host material, thermister, 반도체, 초전도체 등 여러 분야에서 많은 연구들이 진행되어 왔다¹⁻³. 이들 화합물에서 A는 B보다 큰 양이온으로서 정육면체의 꼭지점에 위치하고, B는 체심(body center)에 O는 면심(face center)에 각각 위치한다.

페롭스카이트 화합물은 A자리에 희토류나 알칼리토족 금속이, B자리에는 3d 전이금속이 채워지며 비화학양론적 조성인 ABO_{3-y} 로 나타낸다^{4,5}. 일반적으로 $y=0.00$ 인 화학양론적 화합물인 $ABO_{3.00}$ 는 입방정계의 구조를 갖지만 y 값이 증가함에 따라 이상적인 입방정계에서 약간 벗어난 입방체(distorted cube)를 갖고 $y=0.50$ 에 이르면 $ABO_{2.50}$ 인 brownmillerite 구조가 된다^{6,7}.

YFeO₃와 같은 최토류 orthoferrite(RFeO₃, R=Y-Lu)는 단결정 형태를 얻기가 용이하고, 결정내에 철이온은 Fe³⁺만이 존재하며 높은 Néel 온도를 나타낸다⁸. 또한 철이온 자리는 몇 가지 다른 원소로 쉽게 치환되기 때문에 전기적 자기적 성질이 우수한 물질을 개발할 수 있는 물질로 많은 연구들이 진행되어 왔다^{9,10}.

YFeO₃의 결정구조는 Geller¹¹에 의해서 뒤틀린 형태의 4개의 orthoferrite 페롭스카이트가 단위세포를 이루는 사방정계의 변형된 페롭스카이트 구조로 그 공간군은 Pbnm이라고 보고되었다. Orthoferrite의 단위세포내에는 4개의 동등한 철이온이 존재하며 산소이온은 팔면체를 이루고 이 중앙에 Fe³⁺이온이 존재하고 이 산소 팔면체와 팔면체의 고리는 직선 상에서 약간 벗어나 지그재그 형태를 취한다¹². 이 벗어난 정도는 팔면체 사이에 위치하는 Y-Lu이온의 크기에 좌우된다. 팔면체 중앙에 있는 Fe³⁺이온은 팔면체의 꼭지점을 점유하는 산소이온을 지나 인접한 팔면체 중앙의 Fe³⁺이온과 Fe³⁺-O-Fe³⁺의 초교환(superexchange)을 가능하게 하고 이 초교환 상호작용에 의하여 orthoferrite는 반자성을 나타낸다. Y-Lu의 이온반경이 커지면 초교환 결합각은 180°에 접근하게 된다¹³. 따라서 LaFeO₃는 가장 높은 Néel 온도를 갖고 LuFeO₃가 가장 낮은 Néel 온도를 가지며 YFeO₃, DyFeO₃, HoFeO₃ 등은 중간의 Néel 온도를 갖는다.

Orthoferrite RFeO₃에서 R 자리를 Ca, Sr 등으로 치환한 CaFeO_{3-x}, 및 SrFeO_{3-x}의 페롭스카이트 화합물은 Ca²⁺, Sr²⁺가 R³⁺와 치환되면서 생기는 전하의 결핍을 Fe⁴⁺이온의 생성과 산소공위의 생성으로 상쇄되어 혼합원자가 상태와 비화학양론적 조성을 갖는 특유한 전기적, 자기적 성질을 나타내기 때문에 많은 연구 대상이 되어 왔다^{14,15}. CaFeO_{2.5} 또는 Ca₂Fe₂O₅의 결정구조는 Bertaut¹⁶에 의해서 연구되었는데 brownmillerite 구조로 사방정계이고 그 공간군은 Pcmn이다. 이 구조는 페롭스카이트 구조에서 산소가 결핍되어 뒤틀린 구조로 간주할 수 있고, 6개의 산소가 팔면체를 이루는 팔면체 자리와 4개의 산소가 사면체 자리를 이루는 사면체 자리가 번갈아 나오는 구조를 갖고 있다.

SrFeO_{3-x}의 구조는 Watanabe¹⁷와 Gallagher 등¹⁸

에 의해서 확인되었고 그 구조는 y값의 감소에 따라 입방정계에서 정방정계로 변하였다. MacChesney 등은¹⁹ SrFeO_{3-y}계에 대한 연구에서 y값이 감소하면 전기전도도가 급격히 증가하는데 이는 격자간격의 감소에 의한 철의 t_{2g}와 산소의 p_n 궤도간의 겹침에 기인한다고 보고하였다.

YFeO₃와 CaFeO_{3-y}, 또는 SrFeO_{3-y}계들은 각각 전기적, 자기적 특성을 가지고 있는 시료로 그들의 고용체인 YFeO₃-CaFeO_{3-y}계 및 YFeO₃-SrFeO_{3-y}계는 Fe³⁺와 Fe⁴⁺이온의 혼합원자가 상태, 산소공위와 비화학양론에 따른 물성 변화 때문에 Y³⁺이온과 Sr²⁺ 또는 Ca²⁺이온이 공존하므로 매우 흥미있는 연구대상 물질이라 생각된다. 그러나 Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}, (A=Ca, Sr)계들의 고용체합성, 결정구조, 비화학양론 및 그 특성에 관한 연구는 아직까지 국내외에서 수행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 orthoferrite인 YFeO₃의 Y³⁺ 자리에 2가인 Ca²⁺ 및 Sr²⁺를 치환시킨 Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}, (A=Ca, Sr)계에서 x값이 0.00, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00인 시료를 각각 제조하고 결정학적 구조, 비화학양론적 조성, 혼합원자가 상태의 확인 및 전기전도도에 관한 연구를 수행하였다.

실 험

Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}, (A=Ca, Sr)계에서 x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00에 대응하는 조성의 고용체를 제조하기 위하여 출발물질(starting material)로 SrCO₃, CaCO₃, Y₂O₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O를 사용하였다. 각각의 조성에 따라 출발물질을 평량한 후 그 혼합물을 진한 질산용액에 완전히 용해시킨다. 그 용액을 건조시키고, 질산염을 분해하기 위하여 약 800°C에서 2시간 동안 가열한 후, 마노막자(agate mortar)에서 잘 갈고, 1200°C 1기압하에서 24시간 동안 가열한 후 급냉, 평량, 연마하고 다시 가열하는 과정을 시료의 중량 변화가 없을 때까지 반복하여 분말 시료를 제조하였다.

시료의 결정학적 구조를 결정하기 위한 X-선 회절분석은 Philips pw-1710 diffractometer를 사용하였고 이때 사용한 X-선 광원은 파장이 1.5418Å인 CuKα이었다. JCPDS(Joint Committee on Powder

Diffraction Standards)에 수록된 $YFeO_3$, $SrFeO_{3-y}$ 및 $CaFeO_{2.50}$ 의 결정구조를 참조하였다. 시료의 구조가 입방정계인 경우에는 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ 의 식을, 사방정계인 경우에는 $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ 의 식을 이용하여 X-선 회절 그림의 각 피크에 합리적인 밀러(Miller) 지수표기를 하고 최소자승법으로 각각의 조성에 대한 격자상수와 환산격자부피를 계산하였다.

제조된 고용체의 Fe^{3+} 에 대한 Fe^{4+} 의 몰비 τ 값을 모어염 분석(Mohr's salt analysis)을 통하여 결정하였다. 모어염 분석이란 시료내에 존재하는 Fe^{4+} 을 과량의 모어염 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 9H_2O]$ 으로 환원시키고 남은 모어염내의 Fe^{2+} 를 $K_2Cr_2O_7$ 으로 적정하여 Fe^{4+} 의 함량을 정량하는 것이다. 지시약으로는 barium diphenylamine p-sulfonate를 사용하였고 산소 비화학적 양 y 는 Fe^{4+} 이온의 몰비(τ)와의 관계식 $y = (x - \tau)/2$ 에 의하여 계산하였다.

Mössbauer 분광분석은 Rh에 ^{57}Co 동위원소를 확산시킨 감마선원(γ -ray source)을 사용하였고 속도발생장치(velocity transducer)로는 다중채널 분석기(multichannel analyzer)를 이용하였다. Mössbauer 분광분석의 이성질체 이동(isomer shift)으로부터 Fe이온의 혼합원자가 상태가 존재함을 확인하였고 사중극자분열(quadrupole splitting)과 초미세자기장(hyperfine magnetic field)으로부터 자기적 성질과 배위구조를 규명하였다.

전기전도도는 표준사단자적류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하여 전압과 전류를 각각 독립적으로 측정하였고 Laplume식²⁰을 사용하여 계산하였다. $-100^\circ C$ 에서 $+100^\circ C$ 사이의 온도 범위에서 전기전도도를 측정하였는데 이때 전류세기와 전압을 측정하기 위하여 Keithley 642 digital multimeter와 Keithley 616 digital electrometer를 각각 사용하였다.

결 과

대기중 $1200^\circ C$ 에서 합성한 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ (A=Ca, Sr)계에서 $x=0.00$ 인 $YFeO_3$ 는 적갈색을 나타내었고, $x=0.00$ 을 제외한 모든 시료는 A의 종류에 관계없이 흑색을 나타내었다. 흑색을 띠는 무기 화합물의 띠

Table 1. Lattice parameters and lattice volumes of the $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ system (A=Ca, Sr)

A	x	Lattice parameter (Å)			Reduced lattice volume (Å ³)
		a	b	c	
Ca	0.00	5.297	5.614	7.618	56.58
	0.25	5.276	5.587	7.663	56.47
	0.50	5.282	5.562	7.668	56.32
	0.75	5.559	14.57	5.406	56.23
	1.00	5.598	14.77	5.473	56.06
Sr	0.25	5.290	5.654	7.622	56.96
	0.50	5.273	5.713	7.615	57.35
	0.75		3.872		58.05
	1.00		3.877		58.28

간격(band gap)은 1.7 eV 이하이므로²¹ $YFeO_3$ 를 제외한 모든 조성의 시료들이 매우 좋은 전도도를 가지는 반도체로 예상된다.

각 조성의 시료에 대한 X-선 회절분석 결과를 Table 1에 수록하였다. 제조한 모든 시료가 단일상의 고용체를 이루고 있음을 확인하였고, JCPDS에 수록된 $YFeO_3$, $Ca_2Fe_2O_6$, $SrFeO_{3-y}$ 와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 격자부피는 구조가 서로 다른 시료들의 격자부피 변화를 비교하기 위하여 환산 격자부피를 사용하였다. x 값 변화에 대한 환산 격자부피의 변화는 Fig. 1에 도시하였다.

일반식 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ (A=Ca, Sr)는 $Y_{1-x}A_xFe^{3+}_yFe^{4+}_{1-y}O_{3-y}$ (A=Ca, Sr; $y = x/2 - \tau/2$)로 표시되며, Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 의 혼합원자가 상태에서 Fe^{4+} 의 몰비(τ)는 모어염 분석으로 결정하였다. x 값과 τ 값으로부터 얻은 y 값 및 비화학적론적 조성식은 Table 2에 수록하였다. $x=0.00$ 인 $YFeO_3$ 의 경우 Fe^{3+} 만이 존재하는 화학양론적 조성식을 나타내었고, 그 외의 시료들은 x 값의 변화에 따라 Fe^{4+} 이 생성되어 비화학적론적 조성을 가짐을 확인하였다. x 값의 변화에 대한 Fe^{4+} 양(τ)의 변화와 비화학적 양(y)의 변화는 각각 Fig. 2, 3에 도시하였다.

각 조성의 시료에 대한 Mössbauer spectra는 Fig. 4에 도시하였고 주어진 흡수선의 위치로부터 이성질체 이동(isomer shift) 사중 극자 분열(quadrupole splitting) 및 초미세 자기장(magnetic hyperfine field)의 세기를 계산하여 Table 3에 수록하였다.

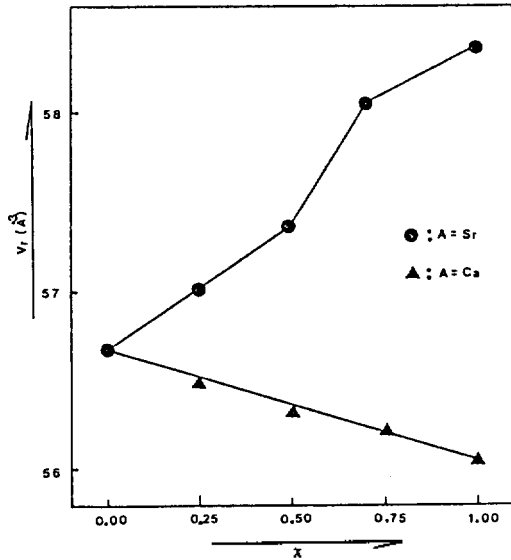


Fig. 1. Reduced volume vs. x for the $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$) systems.

전기전도도는 표준 사단자 직류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하여 각각 독립적으로 동시에 측정된 전류와 전압을 Laplume식에 대입하여 계산하였다. 이때 측정온도 범위는 $-100^{\circ}C$ 에서부터 $+100^{\circ}C$ 까지였다.

$$\sigma = [k(a/z)/4a + \log ch(na/y')]] Inv$$

여기서 z 는 시료의 두께, y' 는 시료의 반경, a 는 전극간의 거리이다.

일반적으로 전기전도도의 온도의존성은 아레니우스식으로 쓸 수 있다.

아레니우스 관계식에서 $\log \sigma$ 를 $1/T$ 에 대하여 도시하면 Fig. 5과 6에서 보는 바와 같다. 온도변화에 따른 전기전도도의 변화가 매우 좋은 직선에 잘 맞으므로 그 기울기로부터 전기전도도의 활성화에너지를 계산하여 Table 4에 수록하였다.

논 의

Table 1에서 보는 바와 같이 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$)계들에 대하여 x 값이 0.00에서 0.50까지는 Y자리에 치환된 A의 종류에 관계없이 격자가 뒤틀린 4개의 페롭스카이트 단위의 단위세포를 구성하는 orthoferrite인 $YFeO_3$ 의 사방 정계구조를 갖는다.

Table 2. τ, y values and nonstoichiometric chemical formulas of the $Y_{1-x}A_xFe_{3-\tau}^{3+}Fe_{\tau}^{4+}O_{3-y}$ systems ($A=Ca, Sr$)

A	x	τ	y	Nonstoichiometric chemical formula
Ca	0.00	0.00	0.00	$YFeO_{3.00}$
	0.25	0.05	0.10	$Y_{0.75}Ca_{0.25}Fe_{2.95}^{3+}Fe_{0.05}^{4+}O_{2.90}$
	0.50	0.07	0.22	$Y_{0.50}Ca_{0.50}Fe_{2.93}^{3+}Fe_{0.07}^{4+}O_{2.78}$
	0.75	0.05	0.35	$Y_{0.25}Ca_{0.75}Fe_{2.95}^{3+}Fe_{0.05}^{4+}O_{2.65}$
	1.00	0.02	0.49	$CaFe_{2.98}^{3+}Fe_{0.02}^{4+}O_{2.51}$
Sr	0.25	0.09	0.08	$Y_{0.75}Sr_{0.25}Fe_{2.91}^{3+}Fe_{0.09}^{4+}O_{2.92}$
	0.50	0.19	0.16	$Y_{0.50}Sr_{0.50}Fe_{2.81}^{3+}Fe_{0.19}^{4+}O_{2.84}$
	0.75	0.26	0.25	$Y_{0.25}Sr_{0.75}Fe_{2.74}^{3+}Fe_{0.26}^{4+}O_{2.75}$
	1.00	0.46	0.27	$SrFe_{2.54}^{3+}Fe_{0.46}^{4+}O_{2.73}$

x 값이 0.75 이상이면 Y자리에 Ca가 치환된 경우 팔면체 자리와 사면체 자리가 번갈아 나오는 brownmillite 구조로 $Ca_2Fe_2O_5$ 의 구조인 사방정계 구조를 갖는다. x 값이 0.75 이상에서 Y자리에 Sr이 치환된 경우 뒤틀린 페롭스카이트 구조가 이상적인 페롭스카이트 구조로 전이된다. 즉 양 극단의 조성인 $YFeO_3$, $CaFeO_{3-y}$ 및 $SrFeO_{3-y}$ 구조 중에서 x 값이 0.50 이하인 경우 즉 Y원자가 Ca나 Sr의 원자보다 많은 경우는 $YFeO_3$ 의 구조를 갖고 A원자가 Y원자보다 많은 경우는 $AFeO_{3-y}$ 의 구조를 가짐을 알 수 있다.

$YFeO_3$ 및 $CaFeO_{2.51}$ 와 $SrFeO_{2.73}$ 의 구조상의 차이를 살펴보면 다음과 같다. $YFeO_3$ 는 산소공위가 존재하지 않고, 격자가 뒤틀린 4개의 페롭스카이트 단위가 단위세포를 이루는 구조를 갖는다. $CaFeO_{2.51}$ 은 $YFeO_3$ 와 매우 유사한 구조이나 산소공위가 많고, 이 산소공위가 $\langle 101 \rangle$ 방향으로 배열되어 8개의 페롭스카이트 단위가 단위세포를 이루고 있는 구조이다. 반면에 $SrFeO_{2.73}$ 은 한개의 페롭스카이트를 단위세포로 하는 이상적인 페롭스카이트 구조이다. Magneli²²가 일반적인 고용체에서 결함의 농도가 진하면 결함들은 일정한 배열을 가지므로써 격자에너지를 최소화시킨다고 보고한 바와 같이 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ 계의 페롭스카이트 고용체에서도 결함의 양이 많은 $CaFeO_{2.51}$ 은 규칙적인 산소공위배열(Oxygen vacancy ordering)을 하고 있고 결함이 적은 $SrFeO_{2.73}$ 의 경우는 Frenkel, Schottky 결함 등과 같이 산소공위간 상호작용이 없이 격자내에 무질서

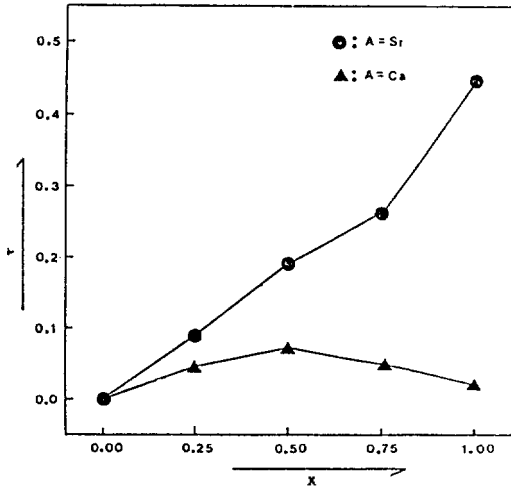


Fig. 2. τ vs. x for the $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$) systems.

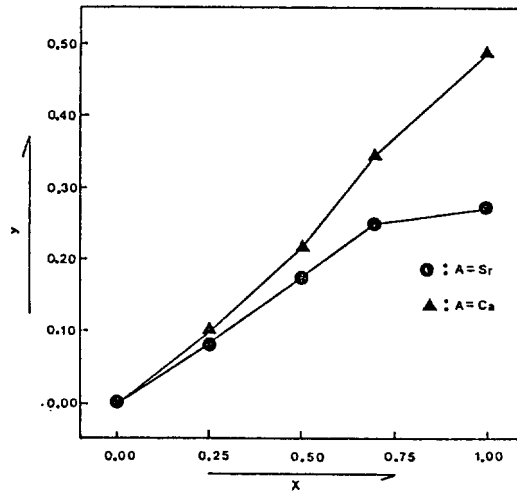


Fig. 3. y vs. x for the $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$) systems.

하게 임의로 배열하여 있다고 예측할 수 있다.

조성변화에 대한 환산격자부피의 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 직선성을 보이며, Ca가 치환된 경우는 감소하였고 Sr이 치환된 경우는 증가하는 경향을 나타낸다. Tien²³ 등은 격자체적의 변화가 직선성을 보이는 영역에서 고용체를 이룬다고 보고하였는데 본계에 있어서도 환산격자부피가 좋은 직선성을 보이므로 제조한 시료 모두가 고용체를 이룬다고 할 수 있다. Sr이 치환된 경우 $x=0.50$ 에서 0.75 사이의 급격한 환산격자부피의 증가는 $x=0.50$ (사방정계)와 0.75 (입방정계)의 상변화에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 페롭스카이트 구조를 갖는 화합물에서 격자부피에 변화를 주는 인자는 크게 두 가지로 나누어지는데 하나는 치환되어 들어간 원자의 크기이고 다른 하나는 생성된 산소공위로 본다. 본 계에서는 Y^{3+} ($r \approx 140$ pm, CN=12)에 치환되어 들어간 Ca^{2+} ($r=148$ pm, CN=12)이온과 Sr^{2+} ($r=158$ pm, CN=12)²⁴이온의 치환 효과에 의한 환산격자부피의 변화를 기대할 수 있고 Table 2에 나타낸 것과 같이 산소공위가 존재하므로 격자부피는 감소할 것을 생각할 수 있다. Ca이 치환된 경우는 Y^{3+} 와 이온반경이 차이가 별로 없고 산소공위가 규칙적으로 배열되어 격자부피 감소에 직접적인 영향을 미치지므로 격자부피가 감소한다고 설명할 수 있다. 그러나 Sr이 치환된 경우는

산소공위가 무질서하게 배열되어 있어 그 효과는 거의 없고 이온반경이 Y^{3+} 에 비하여 매우 크므로 격자부피는 증가한다고 볼 수 있다.

Table 2와 Fig. 2에서는 x 값의 변화에 따른 Fe^{4+} 양의 몰비 τ 값의 변화를 보여준다. Y^{3+} 자리에 Sr^{2+} 이 치환된 경우는 Ca^{2+} 가 치환된 경우에 비하여 상대적으로 Fe^{4+} 의 양이 많다. 본 계에서 희토류 금속이온인 Y^{3+} 가 2가인 Ca^{2+} 또는 Sr^{2+} 로 치환될 경우, 고용체의 전기중성화 조건을 만족시키기 위하여 Fe^{3+} 이온이 Fe^{4+} 이온으로 산화되든지 산소공위가 생성되어야 한다. 이때 Sr^{2+} 의 이온반경은 Ca^{2+} 보다 크기 때문에 Sr^{2+} 은 Ca^{2+} 보다 12개의 산소이온으로 쉽게 배워될 것이다. 따라서 Sr이 치환되면 산소공위보다 Fe^{4+} 이온을 더 잘 생성하고 Ca가 치환되면 산소공위의 생성으로 전기중성화가 더 쉽다. 그러므로 Fig. 3에 도시한 바와 같이 비화학량 y 는 Ca가 치환된 경우가 Sr이 치환된 경우보다 현저히 증가하는 현상을 나타낸다. 이와 같은 경향은 Nohert²⁵의 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계에 관한 연구, 본 연구실에서 이미 발표한 $Er_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ 계¹⁰와, $Gd_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계 등의²¹ 경향과 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4의 (a)는 $YFeO_{3.00}$ 의 Mössbauer spectra이다. 최우대칭인 6개의 peak는 반강자성(antiferromagnetic) 화합물이 Néel 온도 이하에서 갖는 내부

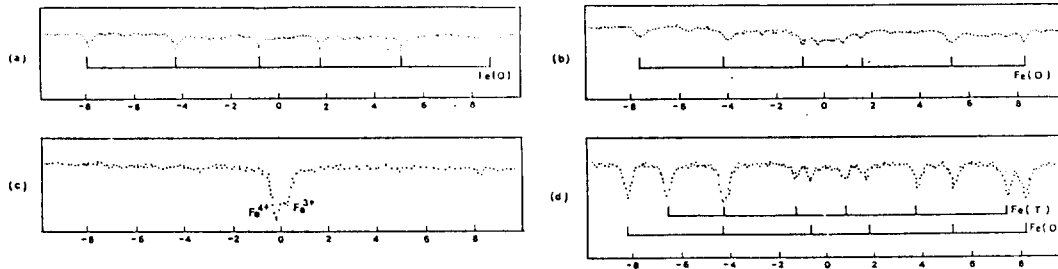


Fig. 4. Mössbauer Spectra of $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ ($A=Ca, Sr$) systems. (a) $YFeO_{3.00}$; (b) $Y_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.92}$; (c) $SrFeO_{2.73}$; (d) $CaFeO_{2.51}$.

Table 3. Mössbauer parameters of $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ systems at room temperature

Chemical formul	δ (mm/sec)	E_d (mm/sec)	H_a (kOe)
$YFeO_{3.00}$	0.301	0.02	505
$Y_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.92}$	0.322	-0.237	485
$SrFeO_{2.73}$	Fe^{3+} 0.38		
	Fe^{4+} -0.20		
$CaFeO_{2.51}$	$Fe(O)$ 0.274	-0.486	512.6
	$Fe(T)$ 0.119	0.724	433.2

자기장에 의한 특성의 peak이다. Mohr염 분석결과 $x=0.00$ 인 $YFeO_{3.00}$ 의 경우 Fe^{3+} 만이 존재하는데 Mössbauer spectrum 상에서도 이성질체 이동이 0.301 mm/sec로 나타나는 것으로 보아 Fe^{3+} 의 존재를 확인시켜 준다. 또한 내부자기장과 사중극자 분열값이 505 kOe와 0.02 mm/sec인데 이는 Eischutz 등²⁶의 실험치인 495 kOe, 0.010 mm/sec와 잘 일치함을 보인다.

Fig. 4(b)는 $Y_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.92}$ 의 Mössbauer spectra로 Fig. 4(a)에 비하여 팔면체 자리에 위치한 Fe에 의한 6개의 peak 강도가 감소하였는데 이는 산소공위에 의해서 사면체 자리가 형성되었기 때문이다. 팔면체 자리에 의한 6개의 peak 사이에 나타나는 약한 peak는 사면체 자리에 위치한 Fe이온에 기인한다. 그러나 peak 세기가 약하여 정확한 이성질체 이동과 내부자기장의 세기 등을 확인할 수 없었다. 이들 peak는 팔면체 자리와 사면체 자리가 동시에 공존하는데 대한 좋은 정보를 제공해준다. Fig. 4(c)는 $SrFeO_{2.73}$ 의 Mössbauer spectra로 위의 두 spectra와는 다르게 분리된 2개의 peak만이 존재하는데 시료가 Néel 온도 이상에서 즉 상자성

온도영역에서 이성질체 이동만에 의한 peak이다. $\delta=0.38$ mm/sec는 Fe^{3+} 에 기인한 것이고 $\delta=-0.20$ 은 Fe^{4+} 에 기인한 peak로 본 시료가 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 에 의한 혼합 원자가 상태를 이루고 있음을 확인할 수 있다. $SrFeO_{2.73}$ 가 $YFeO_3$ 보다 상당히 낮은 Néel 온도를 갖는 것은 $SrFeO_{2.73}$ 이 Fe^{4+} 이온을 0.46몰 함유하므로 $YFeO_3$ 에 비하여 Fe^{3+} -O- Fe^{3+} 의 초교환이 상대적으로 많지 않기 때문이다.

Fig. 4(d) $CaFeO_{2.51}$ 에는 6개의 산소이온으로 둘러싸인 팔면체 자리와 4개의 산소 이온으로 둘러싸인 사면체 자리에 있는 두 종류의 철이온이 존재한다. 자기구조로 볼 때 이웃한 Fe^{3+} 이온과 Fe^{3+} 이온들은 항상 반대 스핀을 갖기 때문에 반자성이며, Néel 온도 이하에서 주변환경이 다른 팔면체 자리에 있는 Fe^{3+} 와 사면체 자리의 Fe^{3+} 가 각각 6개의 peak로 나타나 12개의 peak를 나타낸다. $Y_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 계에서는 τ 값이 작으므로 Fe^{4+} 의 peak는 확인하지 못하였다. 따라서 혼합원자가 상태가 뚜렷하지 않는 Ca 치환된 계의 Mössbauer spectra는 $CaFeO_{2.51}$ 의 계의 경우만을 설명하였다.

Fig. 5에서 시료의 전기전도도는 온도가 높으면 증가하였고 $x=0.00$ 인 화학양론적 $YFeO_3$ 를 제외한 모든 조성에서 반도체 영역에 속하는 것으로 나타났다. Fig. 5와 6의 아레니우스 도식에서 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 Table 4에서 보는 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 Ca가 치환된 경우는 그 값이 감소하여 $x=0.50$ 에서 최소값을 갖고 $x>0.50$ 에서는 다시 증가하는데 Sr이 치환된 경우는 계속 감소하였다. Fe^{3+} 이온과 Fe^{4+} 이온이 공존하는 혼합 원자가 ferrite 시료에서 전기전도도는 전도성 전자(conduction electron)가 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 자리를

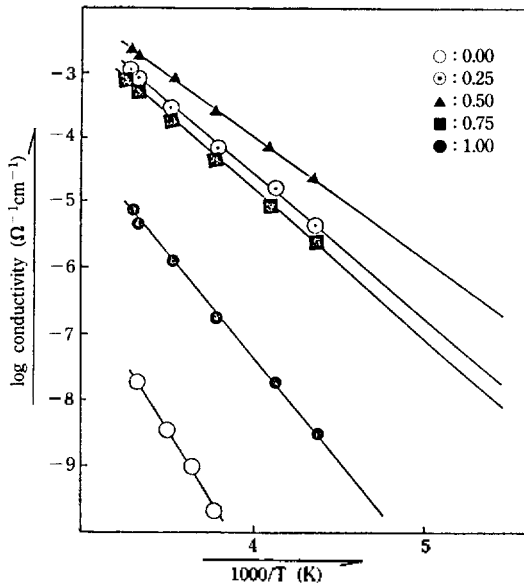


Fig. 5. log conductivity vs. $1000/T$ for the $Y_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system.

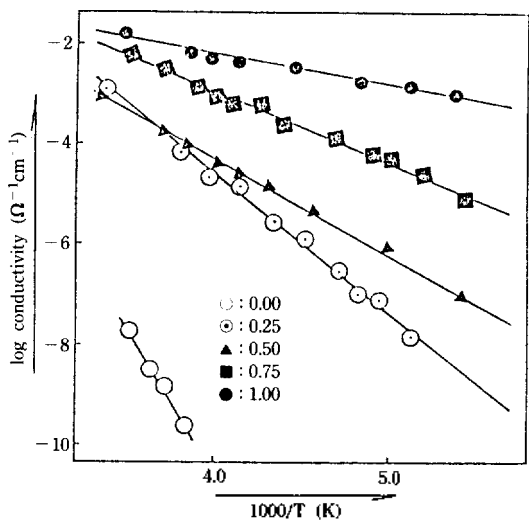


Fig. 6. log conductivity vs. $1000/T$ for the $Y_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ system.

건너 뛰는 건너뛰 전도성 메카니즘(hopping conduction mechanism)으로 가정한다면 Sr이 치환된 경우는 x 값이 증가함에 따라 Fe^{4+} 이온의 양이 증가하므로 전도성 전자의 건너뛰이 용이해서 활성화에너지가 감소하고 Ca가 치환된 경우는 Fe^{4+} 의 양이 최대인 $x=0.50$ 에서 활성화에너지가 최소값을 나타

Table 4. Activation energies for the electrical conductivity of the $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ systems (A=Ca, Sr)

A	x	Activation energy (eV)
Ca	0.00	0.99
	0.25	0.41
	0.50	0.39
	0.75	0.42
	1.00	0.54
Sr	0.25	0.55
	0.50	0.36
	0.75	0.28
	1.00	0.12

내고 x 값이 0.75, 1.00로 변화함에 따라 Fe^{4+} 이온의 양이 감소하고 전도성 전자의 건너뛰 확률이 떨어져 활성화에너지는 증가하게 된다. 또한 측정온도 이상의 온도에서는 금속성 전기전도메카니즘을 보일 것으로 기대된다.

이상에서 논한 바와 같이 $Y_{1-x}A_xFeO_{3-y}$ (A=Ca, Sr)계들의 비화학양론적 고용체의 합성, 결정학적 구조의 규명, 혼합원자가 상태의 분석과 확인, 비화학양론적 화학실 설정 및 전도성 메카니즘의 규명 등은 고체화학적 이온정립에 중요한 결과를 줄 것으로 믿는다.

이 논문은 1989년도 연세대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 학교 당국에 깊은 감사드립니다.

인용문헌

1. K. R. Popplmerier, M. E. Leonowicz, and J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, **44**, 89 (1982).
2. J. C. Grenier, E. Norbert, M. Pouchard, and M. M. Abou-Sekkina, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1301 (1985).
3. C. H. Yo, E. S. Lee, and M. S. Pyon, *J. Solid State Chem.*, **73**, 411 (1988).
4. C. H. Yo, E. S. Lee, S. H. Chang, and M. S. Pyon, *J. Nat. Sci. Res. Inst.*, **12**, 65 (1983).
5. J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Structure and bonding 47", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
6. S. H. Lee, K. S. Ryu, K. S. Roh, and C. H. Yo, *J. Nat. Sci. Res. Inst.*, **23**, 29 (1989).

7. J. B. Goodenough and J. M. Longo, "Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compound", Landolt-Bernstein, New Series III 4a, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1970).
8. M. Eibschutz, G. Gorodetsky, S. Shtrikman, and D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1071 (1964).
9. T. Takeda, S. Naka, M. Takano, T. Shinjo, and M. Shimada, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 61 (1978).
10. C. H. Yo, S. T. Jung, W.B. Pyun, and S. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**(5), 445 (1989).
11. S. Geller, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1236 (1956).
12. P. Coppen and M. Eibchutz, *Acta Cryst.*, **19**, 524 (1965).
13. D. Treves, M. Eibchutz, and P. Coppen, *Phys. Letters*, **18**, 216 (1965).
14. S. J. Lee, W.B. Pyun, E.S. Lee, and C. H. Yo, *J. Mat. Sci. Res. Inst.*, **21**, 27 (1989).
15. C. H. Yo, E. S. Lee, W. B. Pyun, and M. S. Pyon, *J. Kor. Chem. Soc.*, **32**(1), 1 (1988).
16. E. F. Bertaut and P. Blum, *Acta Cryst.*, **12**, 149 (1959).
17. Watanabe H., *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 101 (1977).
18. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2429 (1964).
19. J. B. MacChesney, R.C. Sherwood, and J. F. Potter, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1907 (1965).
20. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**, 113 (1955).
21. A. Magneli, *Acta Cryst.*, **6**, 495 (1953).
22. T. Y. Tien and E. C. Sabbarao, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1041 (1963).
23. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B65**, 925 (1969).
24. E. A. Nobert, Ph.D. Thesis, L'Universite de Bordeaux I, France (1982).
25. M. Eibschutz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.*, **156**, 562 (1967).