

전하적정법에 의한 $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ 웨라이트의 Nonstoichiometry(δ)와 상안정 영역 결정

강선호 · 유한일 · 강대석* · 유병두*

서울대학교 무기재료공학과

*국방과학기술연구소

(1994년 8월 9일 접수)

Determination of Nonstoichiometry(δ) and Phase Stability Region of $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ by a Coulometric Titration Method

S.-H. Kang and H.-I. Yoo, D.-S. Kang* and B.-D. You*

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

*Agency for Defense Development

(Received August 9, 1994)

요 약

전하적정법을 이용하여 웨라이트 스피넬($Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ 의 nonstoichiometry(δ)와 그 상안정 영역을 온도(T)와 산소 분압(P_{O_2})의 함수로 측정하였다. 이 웨라이트 스피넬은 1000°C 와 1100°C 때 각각 산소 분압 영역 $-8.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -2.4$, $-7.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -1.7$ 에서 안정하며, δ 는 1000°C, 1100°C, 1200°C 에서 각각 $-0.004 \leq \delta \leq 0.007$, $-0.008 \leq \delta \leq 0.006$, $-0.033 \leq \delta \leq 0.004$ 범위에 걸쳐 변화한다. δ 의 산소분압 의존성은 양이온 빈자리 결합과 사잇자리 양이온 결합으로 잘 설명되며, 산소 분압이 높아지면 양이온 빈자리가, 낮아지면 사잇자리 양이온이 으뜸 결합이 된다.

ABSTRACT

Nonstoichiometry(δ) and the phase stability region of a ferrite spinel ($Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ have been investigated by a coulometric titration method as a function of temperature(T) and oxygen partial pressure(P_{O_2}). It has been found that the spinel is thermodynamically stable in the ranges $-8.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -2.4$, $-7.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -1.7$ respectively at 1000°C and 1100°C. The nonstoichiometry extends over the ranges of $-0.004 \leq \delta \leq 0.007$, $-0.008 \leq \delta \leq 0.006$, $-0.033 \leq \delta \leq 0.004$ at 1000°C, 1100°C, 1200°C, respectively. The observed P_{O_2} -dependence of δ suggests that the majority ionic defects are cation interstitials in the low P_{O_2} region and cation vacancies in the high P_{O_2} region.

1. 서 론

전이 원소를 포함하고 있는 스피넬 구조의 웨라이트(ferrous ferrite)는 고주파 통신용 유도자, 컴퓨터의 기억 소자, VTR의 레코딩 헤드(recording head) 등 다양한 용도를 가지고 있으며 그 용처가 계속 개발되고 있다. 이것은 웨라이트만의 특유한 전기적, 자기적 특성 즉, 높은 투자율(magnetic permeability)과 낮은 전기전도도에 기인하는 것이다¹⁻³. 특히 낮은 전기전도도는 와류에 의한 손실을 줄여 주기 때문에 고주파 영

역에서 사용하는 자성재료로는 이 웨라이트에 버금가는 것은 없다고 해도 지나친 말은 아니다.

웨라이트의 전 자기적 특성은 여러가지의 열역학 변수 및 가공 변수(thermodynamic and processing parameters)에 의하여 결정되는데, 그 중에서도 가장 중요한 것은 자성의 원인이 되는 전이 원소들의 산화도(oxidation state)와 스피넬 격자 내의 이온 분포이다^{4,5}. 이는 스피넬 웨라이트의 ferrimagnetism이 f.c.c.의 팔립격자(sublattice)를 이루는 산소 음이온을 사이에 두고 사면 체공 안자리(tetrahedral interstices 또는 A-자리)와 팔

면체꼴 안자리(octahedral interstices 또는 B-자리)에 있는 전이 원소들간의 상호작용에 의하여 생겨나며, 전기 전도는 B-자리에 있는 전이 원소들(Fe^{2+} 와 Fe^{3+}) 사이에서 small polaron hopping에 의하여 이루어지기 때문이다⁶⁾.

양이온의 조성이 주어진 웨라이트에 있어서 전이 원소들의 산화도와 이들의 분포는 예외없이 양이온/음이온 비(또는 oxygen nonstoichiometry, δ)와 내부 평형 조건에 의하여 결정된다. 여기에서 내부 평형이라 함은 주어진 열역학적 조건[온도와 구성 성분들의 chemical potential(또는 조성)]하에서 일어나는 양이온들 간의 자리 바꿈에 관한 평형(site exchange equilibrium)을 의미한다. 즉, 스피넬 격자의 A-자리와 B-자리에 있는 양이온들의 분포 상황이 열역학적 조건에 따라 달라지게 되는 것이다. Nonstoichiometry(δ) 역시 소결시나 냉각시에 형성된 열역학적 조건에 의하여 결정된다.

따라서 웨라이트의 전·자기적 특성을 예측하거나 조절하기 위해서는 스피넬 격자 안에서 전이 원소들의 분포와 산화도(특히 Fe의)를 예측하거나 조절할 수 있어야 하며, 이르기 위해서는 이들 양이온들의 분포와 nonstoichiometry(δ)가 주어진 조성에 대하여 (가공)온도와 산소 분압에 따라 어떻게 변화하는가를 아는 것이 관건이 된다.

그러나 이보다 앞서 주목하여야 할 것은 이들 스피넬 웨라이트가 실제 사용되는 온도인 실온 부근에서 열역학적으로 안정한 상이 아니라는 것이다. 일례로 $Mn_{0.955}Fe_{2.047}O_4$ 웨라이트는 공기분위기($P_{O_2}=0.21$ atm)에서는 대략 $1200^{\circ}C$ 이상에서 안정하며, 그 이하의 온도에서는 Mn을 포함하는 헤마타이트(Fe_2O_3)와 더불어 2상으로 존재하게 된다⁶⁾. 소결 후 냉각 중에 헤마타이트가 스피넬 웨라이트 내부에 석출하게 되면, 자화도, 초기 투자율 등 중요한 자기적 특성이 크게 훼손될 뿐만 아니라, 같은 조성이었다 하더라도 냉각 방법에 따라 헤마타이트상의 양이 달라지게 되므로 전 자기적 특성의 재현성을 기대할 수 없다. 따라서 웨라이트를 재현성 있게 제조하기 위해서는 무엇보다도 먼저 주어진 조성의 스피넬 웨라이트 단일상 영역이 어디인가를 알아야 한다. 이 상안정 영역을 모르고는 소결 조건을 결정할 수 없으며 냉각 경로를 설정할 수 없는 것이다.

이러한 이유로 우리는 일련의 고주파용 웨라이트의 상평형과 산소함량 및 양이온 분포를 이 계의 열역학적 변수인 양이온 조성, 산소분압, 온도에 대하여 체계적으로 연구해 오고 있다. 이 논문에서는 Mg-Mn-Fe-O 웨라이트의 한 근간을 이루는 (Mg_xFe_{1-x})_{3- δ} O₄($x=0.29$)의

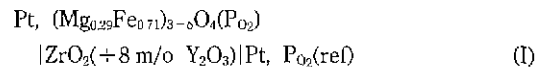
nonstoichiometry(δ)를 전하적정법으로 온도와 산소분압의 함수로 측정하고, 일련의 적정 곡선으로부터 이 웨라이트의 단일상 영역을 결정하였다. 아울러 nonstoichiometry의 변화를 스피넬 웨라이트의 결합구조와 연계하여 설명하였다.

2. 실험방법

순도 99.999%인 MgO 가루(Aldrich Chem. Co., Inc., U.S.A.)와 99.98%인 Fe_2O_3 가루(Aldrich Chem. Co., Inc., U.S.A.)를 0.45 : 0.55의 몰비로 칭량한 후 메탄올을 매개로 쇠구슬(stainless steel ball)을 이용하여 24시간 동안 습식혼합하였다. 이렇게 혼합된 가루를 건조시켜 마노 유발로 분쇄한 후, $870^{\circ}C$ 공기중에서 약 3시간 동안 하숙하였다. 하숙한 가루를 다시 분쇄 습식혼합을 하였다. 이것을 건조시킨 후 직경 1인치 몰드를 이용, 손만의 힘으로 디스크 모양을 만들고 $1250^{\circ}C$, 공기중에서 2시간 동안 소결하여 다공질의 소결체를 얻었다. 다공질로 만든 것은 질보기확산을 빠르게하여 전하적정시 웨라이트 시편이 평형상태에 쉽게 이르게 하기 위함이었다.

소결체를 저속 톱으로 절단하여 $4.3\text{ mm} \times 5.1\text{ mm} \times 1.7\text{ mm}$ 크기의 직육면체 꼴 시편을 제작하였다. 시편의 질량은 $0.12104 \pm 0.00002\text{ g}$ 이며, ICP 방출 분광법에 의한 조성 분석 결과 Mg의 비율은 0.29로서 웨라이트의 격자분자식은 ($Mg_{0.29}Fe_{0.71}$)_{3- δ} O₄이다.

전하 적정을 하기 위하여 전기 화학 전지(I)



을 구성하였다. 실제 적정용 전지의 단면을 Fig. 1에 개략적으로 보였다. 고체전해질로는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 컵($10\text{ mm O.D.} \times 7\text{ mm I.D.} \times 10\text{ mm H}$)을 사용하였다. 전해질을 통하여 전류를 흘리거나 또는 컵 내부의 산소 분압을 측정하기 위하여 컵 바닥면 안쪽에 전극을 각각 부착하였다: 먼저 백금 paste를 전극을 붙이고자 하는 부위에 바르고 약 $100 \sim 130^{\circ}C$ 에서 충분히 건조시킨 후 그 위에 지름 약 5 mm의 백금망(100 mesh)과 0.2 mm 굵기의 백금선(lead wire)을 놓고 충분한 압력을 가하면서 약 $1000^{\circ}C$ 에서 10시간 동안 소부하였다(이렇게 부착된 전극은 맨 손으로 떼기가 어려울 정도였다).

1 μm 까지 연마한 두께 1.5 mm, 직경 13 mm의 YSZ 원판 위에 0.8 mm 굵기의 백금 고리를 놓고 그안에 직경 6 mm, 높이 7 mm의 원기둥형 알루미늄 덩어리를 놓고,

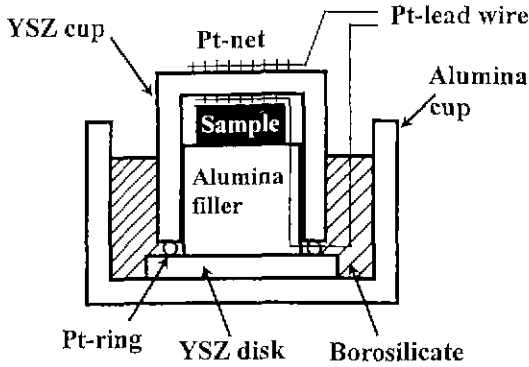


Fig. 1. Cross section of the electrochemical cell.

다시 그 위에 웨라이트 시편을 얹은 다음, 전극이 부착된 YSZ 컵을 Fig. 1에서 보는 것처럼 얹어 덮었다. 이렇게 구성된 것을 YSZ 컵의 축 방향으로 압력을 가하면서 1000°C에서 12시간 정도 공기중에서 가열하였다. 가열하고 났을 때 컵은 맨손으로 댄 수 없을 정도로 YSZ 원판에 부착되어 있었다. 백금고리에는 미리 백금선을 적절히 연결하여 YSZ 컵의 안쪽 전극의 리드선이 바깥으로 배선될 수 있도록 하였다. 알루미늄 덩어리는 YSZ 컵 내부의 자유공간의 부피(dead volume)를 줄일 목적으로 넣었는데, 알루미늄은 그 산소 함량이 산소 분압에 거의 무관한 것으로 알려져 있다.

적정시 산소의 출입은 YSZ 컵 바닥 면 안쪽의 전극을 통해서만 이루어져야 하므로, 시편이 들어있는 적정전지 내부를 완전히 밀폐하기 위하여 위에서와 같이 만들어진 적정전지를 Fig. 1에서와 같이 외경이 30 mm 높이 15 mm인 알루미늄 컵 안에 넣고 그 주위 공간을 borosilicate 유리로 채웠다. 이 유리는 Keller⁷⁾ 등이 확인한 바 있듯이 적정 온도에서 용해되어 거의 완벽하게 지르코니아 컵 내부를 외부로부터 차단할 수 있었다(결과 및 토의 참조).

이 적정 전지의 YSZ 컵 바닥 면 안쪽의 전극에 전류 공급기(Keithley 224)를 연결하고 일정 시간 동안 전류를 흘려주었다. 전류의 크기는 수십 μA ~수백 μA 의 범위에서 조절하였으며, 전류를 흘려주는 시간은 디지털 타이머(한영, model TX7-6)로 조절하였다. 일정 시간 전류를 흘린 후, 적정전지의 기전력변화를 디지털 멀티미터(Keithley 197)로 관찰하였다. 더이상 변화가 없을 때의 기전력(E)으로부터 전지 내부의 평형 산소 분압(P_{O_2})을 Nernst식

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}(\text{ref})} \quad (1)$$

에 의하여 결정하였다. 식 (1)에서 F와 $P_{O_2}(\text{ref})$ 는 각각 Faraday 상수와 YSZ 컵 바깥의 기준 산소분압을 나타내고, 그외의 문자들은 통상 쓰이는 대로이다. 적정시 $P_{O_2}(\text{ref})$ 는 전지 내부의 산소 분압에 가깝게 조절하였는데, 이것은 산소 분압 차이에 의하여 생기는 YSZ 컵의 벽을 통한 산소의 누설(chemical diffusion)을 최소화하기 위함이었다.

3. 이론적 배경

적정전지 (1)에 전류 I를 왼쪽에서 오른쪽으로 t시간 동안 흘려주면, Fig. 1의 YSZ 컵 안으로 유입된 산소(O_2)의 몰수 ΔN_{O_2} 는 식 (2)와 같다.

$$\Delta N_{O_2} = \frac{I \cdot t}{4F} \quad (2)$$

이때 ΔN_{O_2} 는 웨라이트 시편의 산소 함량 변화 [$\Delta N_{O_2}(\text{sp})$]와 전지 내부 자유공간의 산소 함량 변화 [$\Delta N_{O_2}(\text{gas})$]의 합이 되므로,

$$\Delta N_{O_2} = \Delta N_{O_2}(\text{sp}) + \Delta N_{O_2}(\text{gas}) \quad (3)$$

이다. 전지 내부의 기체를 이상기체라 가정하면,

$$\Delta N_{O_2}(\text{gas}) = \frac{V}{RT} \Delta P_{O_2}(\text{gas}). \quad (4)$$

여기서 V는 전지 내부의 자유공간의 부피(dead volume)를, $\Delta P_{O_2}(\text{gas})$ 는 전류를 흘리기 전·후 전지 내부의 평형압력의 변화를 나타낸다. 이때 시편 주위의 자유공간을 본 연구에서처럼 알루미늄 덩어리로 채운다든지 함으로써 가능한 한 작게 하면 $\Delta N_{O_2}(\text{sp})$ 에 비해 $\Delta N_{O_2}(\text{gas})$ 가 무시할 수 있을 정도로 작아지므로,

$$\Delta N_{O_2}(\text{sp}) \cong \Delta N_{O_2} = \frac{It}{4F}. \quad (5)$$

실제로 $\Delta N_{O_2}(\text{gas})/\Delta N_{O_2}$ 의 값은 기껏해야 1% 미만이었다.

금속 결핍이 본디 δ^* 였던 웨라이트 시편 $(Mg_sFe_{1-s})_{3-6s}O_4$ 에 산소 함량이 $\Delta N_O (= 2\Delta N_{O_2})$ 만큼 증가하므로써 금속결핍량이 상대적으로 증가하여 δ 로 되었다면[즉, $(Mg_sFe_{1-s})_{3-s}O_4$], 시편의 산소함량 변화와 nonstoichiometry 변화 $\Delta\delta (= \delta - \delta^*)$ 와의 관계는 식 (6)과 같다.

$$\frac{\Delta N_O}{N_M} = \frac{4\Delta\delta}{(3-\delta)(3-\delta^*)} \quad (6)$$

N_M 은 페라이트 시편에 있는 금속성분의 몰수로서

$$N_M = (3 - \delta^*)m_o / M_o \quad (7)$$

여기서 m_o 와 M_o 는 각각 적정 시작전 시편 $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 의 질량과 몰당 질량(molar weight)이다. 지금 시편의 경우 M_o 는 격자분자 구성 성분들의 원자량 $M(k)$ ($k=Mg, Fe, O$)의 조합으로 간단히 계산된다:

$$M_o = (3 - \delta^*)[xM(Mg) + (1-x)M(Fe)] + 4M(O) \quad (8)$$

일반적으로 $\delta, \delta^* \ll 1$ 이므로, 식 (5)~(8)로부터

$$\Delta\delta = \delta - \delta^* = \frac{3}{4} \frac{3[xM(Mg) + (1-x)M(Fe)] + 4M(O)}{m_o} \cdot \frac{I \cdot t}{2F} \quad (9)$$

따라서 YSZ 고체전해질을 통해 흘려준 전하량($I \cdot t$)과 전류를 흘리기 전후의 YSZ 컵 내부의 평형 산소 분압 변화 ΔP_{O_2} 를 측정함으로써, $(Mg_{0.25}Fe_{0.75})_{3-\delta}O_4$ 의 nonstoichiometry의 변화 $\Delta\delta$ 를 주어진 온도에서 산소 분압의 함수로 결정할 수 있는 것이다.

4. 결과 및 토의

4.1. 전지 누설 점검

YSZ 전해질을 이용하여 전하 적정을 할 때 가장 중요한 것은 전해질의 이온전도에 의해서만 산소의 출입

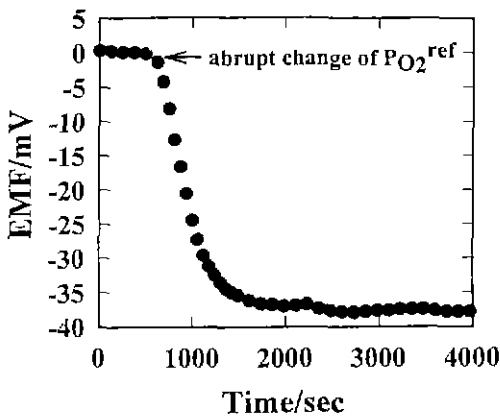


Fig. 2. EMF change with time of the titration cell of Fig. 1 at 1100°C after the surrounding oxygen partial pressure $P_{O_2}(\text{ref})$ abruptly switched from $(9.67 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ atm to $(2.67 \pm 0.03) \times 10^{-2}$ atm.

이 제어되어야 하는 것이다. 만약 다른 경로, 이를테면 Fig. 1의 YSZ 컵의 벽면을 통하여 산소 분자의 들고 남이 있으면, 식 (9)로 결정하는 nonstoichiometry의 변화 $\Delta\delta$ 는 큰 오차를 포함하게 된다. 따라서 적정을 수행하기 전에 먼저 전하 적정 전지(I)의 산소 누설 여부를 확인하였다. 전지(I)의 전해질의 양쪽 전극을 충분히 오랜 동안 함산하여 YSZ 컵 외부의 기준 산소 분압 $(9.67 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ atm과 컵 내부의 산소 분압을 같게 되도록 한 후(즉, $E=0$ V), 기준 산소 분압을 $(2.67 \pm 0.03) \times 10^{-2}$ atm으로 바꾸어서 컵 안팎에 산소 분압 차이를 생기게 하고 기전력 E를 시간에 따라 관찰하였다. Fig. 2는 이렇게 측정된 기전력의 변화이다. 기준 산소 분압이 바뀐 후 약 30분 이후 기전력 E는 -37.5 ± 0.3 mV(식 (1)에 의한 이론치는 -38.1 mV)로 안정되었고 더이상 시간에 따른 변화는 없었다. 이로부터 본 연구에 사용하는 적정 전지는 누설이 무시할 만하다고 판단하였다.

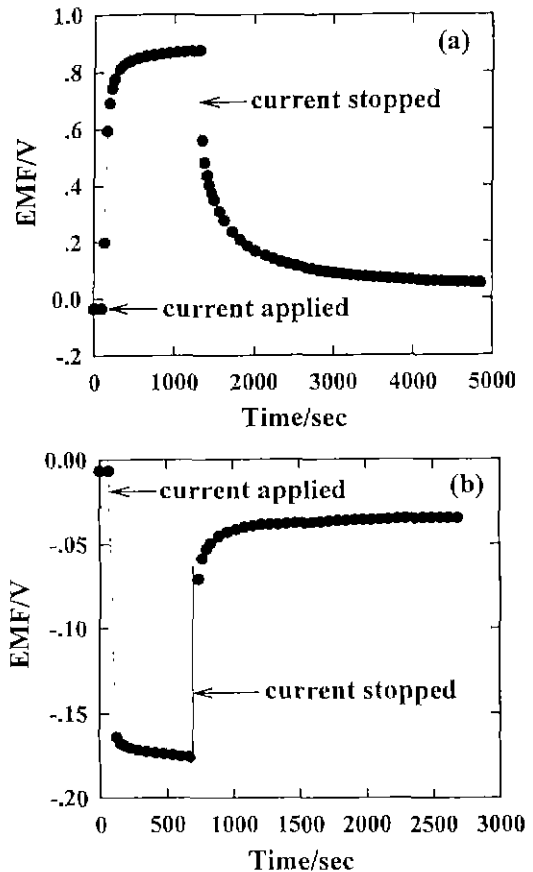


Fig. 3. Typical response of the titration cell at 1048°C (a) during reduction and (b) during oxidation.

4.2. Nonstoichiometry

Fig. 1의 YSZ 컵에 연결된 회로에 일정 시간 동안 전류를 흘려주면 시편이 컵 내부의 분위기와 평형을 이루는 속도보다 훨씬 빨리 컵 내부로부터 산소가 빠져나오거나 들어가므로 기전력이 처음에는 급격히 증가하나, 일단 전류를 차단하면 웨라이트 시편이 주위의 산소에 의하여 산화나 환원이 됨에 따라 기전력은 시간에 따라 통상 지수적으로 감소하게 된다. 컵 내부로부터 산소를 뽑아낼 때와 산소를 집어넣을 때 즉, 시편을 환원시킬 때와 산화시킬 때의 기전력의 변화를 Fig. 3(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 적정 전류를 중단한 후 기전력 E의 시간에 따른 변화로부터(즉 relaxation time), 시편의 화학 확산 계수를 예측할 수 있는데⁹⁾, 1048°C의 경우 $\bar{D} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}$ 였다. 적정 전류를 끊고 일정 시간이 흐른 후에는 시편이 전지 내부의 분위기와 드디어 평형을 이루어 기전력이 더이상 변화하지 않고 일정한 값을 보이는데, 이 때의 기전력을 평형값으로 취하여 전지 내부의 평형 산소 분압을 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 각각의 온도에서 평형 산소 분압과 적정 시작점을 기준으로한 산소 몰수의 변화 ΔN_{O_2} , 그리고 nonstoichiometry의 변화 $\Delta\delta$ 를 Table 1에 나타내었다.

마그네타이트($Fe_{3-\delta}O_4$)의 이온결합은 양이온 팔립격자에 주로 생기고, 산소 음이온 팔립격자의 결합은 거의 무시해도 좋을 정도로 알려져 있다⁹⁾. $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 웨라이트는 마그네타이트($Fe_{3-\delta}O_4$)에서 Fe^{2+} 를 Mg^{2+} 로 치환한 것에 불과하므로, $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 웨라이트의 이온 결합도 마그네타이트에서와 같이 양이온 팔립격자에 거의 국한되어 있을 것임은 쉽게 짐작할 수 있다. 따라서 앞으로 스피넬 웨라이트의 결합구조를 논의함에 있어 음이온 팔립격자는 완전하다고 가정한다.

A-자리와 B-자리로 이루어지는 양이온 팔립격자에는 정규 열개거리(normal structure elements)들 Mg_B^{2+} , Fe_A^{2+} , Fe_A^{3+} , Mg_B^{2+} , Fe_B^{2+} , Fe_B^{3+} 외에 비정규 열개거리(abnormal structure elements)들 V_A (A-빈자리), V_B (B-빈자리), Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 들이 있다(여기서 아랫글자 "I"는 사이트자리를 의미하고, 열개거리들의 대전상태는 실제의 전하로 나타내었다). 그러므로 금속결손량(또는 nonstoichiometry) δ 는 한 격자분자(lattice molecule) $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 에 있는 양이온 빈자리의 갯수와 사이트 자리 이온들의 갯수의 차이에 해당한다:

$$\delta = [V_A] + [V_B] - [Mg^{2+}] - [Fe^{2+}] - [Fe^{3+}] \quad (10)$$

이들 비정규 열개거리들의 농도는 내부평형조건, 식 (11)~(14)와 외부평형조건, 식 (15)을 만족한다.

$$Fe_B^{2+} = Fe^{2+} + V_B; K_{11} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [V_B]}{[Fe_B^{2+}]} \quad (11)$$

$$Fe_B^{3+} = Fe^{3+} + V_B; K_{12} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [V_B]}{[Fe_B^{3+}]} \quad (12)$$

$$Mg_B^{2+} = Mg^{2+} + V_B; K_{13} = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [V_B]}{[Mg_B^{2+}]} \quad (13)$$

$$Fe_B^{2+} + V_A = Fe_A^{2+} + V_B; K_{14} = \frac{[Fe_A^{2+}] \cdot [V_B]}{[Fe_B^{2+}] \cdot [V_A]} \quad (14)$$

$$3Fe_B^{2+} + \frac{2}{3}O_2(g) = \frac{1}{3}Fe_3O_4 + 2Fe_B^{3+} + V_B; \quad (15)$$

$$K_{15} = \frac{a_{Fe_3O_4}^{1/3} \cdot [Fe_B^{3+}]^2 \cdot [V_B]}{[Fe_B^{2+}]^3 \cdot P_{O_2}^{2/3}}$$

여기서 모든 점 결함(비정규열개거리)들의 농도는 충분히 작아 이상적 묽은 용액(ideal dilute solution)이라 가정하였으며, $K_{11} \sim K_{15}$ 는 각 반응식의 평형상수이다. $a_{Fe_3O_4}$ 는 $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 의 한 성분으로서의 마그네타이트의 활동도(activity)인데, $(Mg_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ 를 $\xi MgFe_2O_4$ 와 $(1-\xi)Fe_3O_4$ 간의 이상용액($\xi=3x$)이라고 가정하면 $a_{Fe_3O_4}=1-\xi$ 이 된다. 실재가 그러하듯이 $\delta \ll 1$ 이므로 이상용액이 아니라 하더라도 이 활동도는 온도(T)와 양이온 조성(x)에 의하여 주로 결정되고 산소분압에는 거의 무관할 것으로 예상된다.

식 (11)~(15)를 비정규 열개거리의 농도에 대하여 풀면,

$$[V_A] = \frac{[Fe_B^{2+}]^2 \cdot [Fe_A^{2+}]}{[Fe_A^{3+}]^2} \cdot K_{14}^{-1} \cdot K_{15} \cdot a_{Fe_3O_4}^{-1/3} \cdot P_{O_2}^{2/3} \quad (16)$$

$$[V_B] = \frac{[Fe_B^{2+}]^3}{[Fe_B^{3+}]^2} \cdot K_{15} \cdot a_{Fe_3O_4}^{-1/3} \cdot P_{O_2}^{2/3} \quad (17)$$

$$[Mg^{2+}] = [Mg_B^{2+}] \cdot \frac{[Fe_B^{3+}]^2}{[Fe_B^{2+}]^3} \cdot K_{13} \cdot K_{15}^{-1} \cdot a_{Fe_3O_4}^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-2/3} \quad (18)$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Fe_B^{3+}]^2}{[Fe_B^{2+}]^2} \cdot K_{11} \cdot K_{15}^{-1} \cdot a_{Fe_3O_4}^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-2/3} \quad (19)$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe_B^{3+}]^3}{[Fe_B^{2+}]^3} \cdot K_{12} \cdot K_{15}^{-1} \cdot a_{Fe_3O_4}^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-2/3} \quad (20)$$

식 (16)~(20)을 식 (10)에 대입하면

$$\delta = K_1 \cdot P_{O_2}^{2/3} - K_1 \cdot P_{O_2}^{-2/3} \quad (21)$$

이 식에서

$$K_V = \frac{[\text{Fe}_B^{2+}]^2}{[\text{Fe}_B^{3+}]^2} ([\text{Fe}_A^{2+}]K_{14}^{-1} + [\text{Fe}_B^{2+}])K_{15}a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{-1/3} \quad (22)$$

$$K_I = \frac{[\text{Fe}_B^{3+}]^2}{[\text{Fe}_B^{2+}]^2} \left(\frac{[\text{Mg}_B^{2+}]}{[\text{Fe}_B^{2+}]} K_{13} + K_{11} + \frac{[\text{Fe}_B^{3+}]}{[\text{Fe}_B^{2+}]} K_{12} K_{15}^{-1} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3} \right) \quad (23)$$

Table 1. ΔN_{O_2} and Corresponding Nonstoichiometry Changes ($\Delta\delta$) as a Function of Oxygen Partial Pressure in $(\text{Mg}_{0.29}\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$

(a) at 1000°C

$\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$	ΔN_{O_2}	$\Delta\delta$	$\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$	ΔN_{O_2}	$\Delta\delta$
-2.39	1.59×10^{-6}	5.40×10^{-3}	-4.00	0	0
-2.41	1.53×10^{-6}	5.18×10^{-3}	-4.36	-2.42×10^{-7}	-8.20×10^{-4}
-2.50	1.31×10^{-6}	4.43×10^{-3}	-4.94	-4.66×10^{-7}	-1.58×10^{-3}
-2.56	1.19×10^{-6}	4.05×10^{-3}	-5.00	-6.67×10^{-7}	-2.26×10^{-3}
-2.62	1.15×10^{-6}	3.90×10^{-3}	-5.06	-6.22×10^{-7}	-2.11×10^{-3}
-2.60	1.09×10^{-6}	3.68×10^{-3}	-6.37	-3.00×10^{-7}	-2.58×10^{-3}
-2.67	9.74×10^{-7}	3.30×10^{-3}	-6.45	-1.06×10^{-6}	-3.61×10^{-3}
-2.73	8.64×10^{-7}	2.93×10^{-3}	-7.76	-1.26×10^{-6}	-4.26×10^{-3}
-2.90	7.08×10^{-7}	2.40×10^{-3}	-7.85	-1.33×10^{-6}	-4.51×10^{-3}
-3.39	6.64×10^{-7}	2.25×10^{-3}	-7.90	-1.48×10^{-6}	-5.01×10^{-3}
-2.77	6.43×10^{-7}	2.18×10^{-3}	-7.92	-1.42×10^{-6}	-4.83×10^{-3}
-3.16	4.22×10^{-7}	1.43×10^{-3}			
-3.28	2.67×10^{-7}	9.04×10^{-4}			

(b) at 1100°C

$\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$	ΔN_{O_2}	$\Delta\delta$
-1.76	1.47×10^{-6}	4.97×10^{-3}
-2.07	1.03×10^{-6}	3.48×10^{-3}
-2.47	5.87×10^{-7}	1.99×10^{-3}
-3.15	1.45×10^{-7}	4.90×10^{-4}
-3.94	0	0
-4.60	-2.21×10^{-7}	-7.50×10^{-4}
-5.34	-4.43×10^{-7}	-1.50×10^{-3}
-5.87	-6.64×10^{-7}	-2.25×10^{-3}
-6.26	-8.85×10^{-7}	-3.00×10^{-3}
-6.47	-1.11×10^{-6}	-3.75×10^{-3}
-6.61	-1.33×10^{-6}	-4.50×10^{-3}
-6.71	-1.55×10^{-6}	-5.25×10^{-3}
-6.80	-1.77×10^{-6}	-6.00×10^{-3}
-6.87	-1.99×10^{-6}	-6.75×10^{-3}
-6.95	-2.21×10^{-6}	-7.50×10^{-3}
-7.01	-2.43×10^{-6}	-8.25×10^{-3}
-7.03	-2.66×10^{-6}	-9.00×10^{-3}
-7.06	-2.88×10^{-6}	-9.75×10^{-3}

(c) at 1200°C

$\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$	ΔN_{O_2}	$\Delta\delta$
-1.48	0	0
-1.71	-2.08×10^{-7}	-1.00×10^{-3}
-1.94	-4.17×10^{-7}	-2.00×10^{-3}
-2.29	-6.25×10^{-7}	-3.00×10^{-4}
-2.61	-8.34×10^{-7}	-4.00×10^{-4}
-3.02	-1.04×10^{-6}	-5.00×10^{-4}
-3.32	-1.25×10^{-6}	-6.00×10^{-3}
-3.48	-1.46×10^{-6}	-7.00×10^{-3}
-3.66	-1.66×10^{-6}	-8.00×10^{-3}
-3.75	-1.87×10^{-6}	-9.00×10^{-3}
-3.83	-2.08×10^{-6}	-1.00×10^{-2}
-3.96	-2.50×10^{-6}	-1.20×10^{-2}
-4.11	-2.92×10^{-6}	-1.40×10^{-2}
-4.20	-3.33×10^{-6}	-1.60×10^{-2}
-4.26	-3.75×10^{-6}	-1.80×10^{-2}

일반적으로 $[V_A], [V_B], [Fe_i^{2+}], [Fe_i^{3+}], [Mg_i^{2+}] \ll 1$ 이므로, 양이온 분포 $[S_k] (S=Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}; k=A, B)$ 는 실질적으로 산소분압에는 무관하고¹⁰⁾, 양이온간 자리비공평형조건에 의해서만 결정되므로 온도만의 함수이다. 따라서 식 (22), (23)의 K_V 와 K_I 는 온도(T)와 양이온 조성(x)만의 함수이다.

전하 적정으로 조절하거나 측정하는 것은 금속 절편의 절대량 $δ$ 가 아니고 본디의 금속절편 $δ^*$ 로부터의 변화량 $Δδ$ [식 (9)]이다 :

$$Δδ = δ - δ^* = K_V \cdot P_{O_2}^{2/3} - K_I \cdot P_{O_2}^{-2/3} - δ^* \quad (24)$$

그러므로 절대량 $δ$ 를 결정하기 위해서는 본디의 절편량 $δ^*$ 를 알아야한다. 이를 위하여 Table 1의 실험결과 $[Δδ(P_{O_2})]$ 를 비선형 최소자승법으로 식 (24)에 맞추어 맞춤상수 K_V, K_I 와 더불어 $δ^*$ 를 결정하였다. $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ 페라이트의 단일상 영역에서 이렇게 결정한 nonstoichiometry $δ(P_{O_2})$ 의 1000°C, 1100°C, 1200°C 대의 등은 곡선을 각각 Fig. 4의 (a), (b), (c)에 나타내었다. 식 (24)(그림에서 실선)는 실험결과를 비교적 만족스럽게 설명하고 있다. 이로부터 Mg-페라이트의 으뜸결함은 양이온 빈자리(V_A, V_B)와 사잇자리 양이온($Fe_i^{2+}, Fe_i^{3+}, Mg_i^{2+}$)이며 산소분압이 커지면 전자가, 작아지면 후자가 우세해짐을 알 수 있다. 그리고 온도가 올라감에 따라 사잇자리 양이온이 양이온 빈자리에 비하여 우세해지는 경향, 즉 금속과잉으로 되려는 경향을 보이는데, 이는 식 (15)의 산화반응이 발열반응이기 때문에 생기는 것으로서 모든 산화물이 다 그러하다.

비선형 최소자승법으로 구한 맞춤상수 K_V, K_I 를 Table 2에 나타내었고 마그네타이트⁹⁾의 값들과 각각 비교하였다. 마그네타이트에 비해 $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ 페라이트는 K_V 가 현저히 작고 K_I 가 현저히 크다. $(Co, Fe)_{3-δ}O_4$ 페라이트¹¹⁾, $(Co, Fe, Mn)_{3-δ}O_4$ 페라이트^{12,13)} 등도 이와 동일한 경향을 보이는데, 이것은 마그네타이트에 Mg나 Co 등이 첨가됨에 따라 산화반응 식 (15)가 점점 억제되고 '있음'을 의미한다. $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ 페라이트의 경우에는 마그네타이트의 Fe^{2+} 를 Mg^{2+} 가 치환하여 들어간 것이므로, $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ 페라이트가 마그네타이트보다 +3가로 산화할 수 있는 +2가의 철 이온 양이 줄어들게 되고, 따라서 더 작은 K_V 값을 갖는 것으로 이해할 수 있다. 또한 마그네타이트에 비해 $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ 페라이트가 더 큰 K_I 값을 갖는 것은 Mg^{2+} 의 이온 반경으로부터 이해할 수 있다. 스피넬 격자 내에서 Fe^{2+} 의 이온 반경은 0.83 Å의 값을 가지나, Mg^{2+} 의 이온 반경은 0.78 Å로 더 작은 값을 가진다¹⁴⁾. 따라서 Fe^{2+} 를 치환해

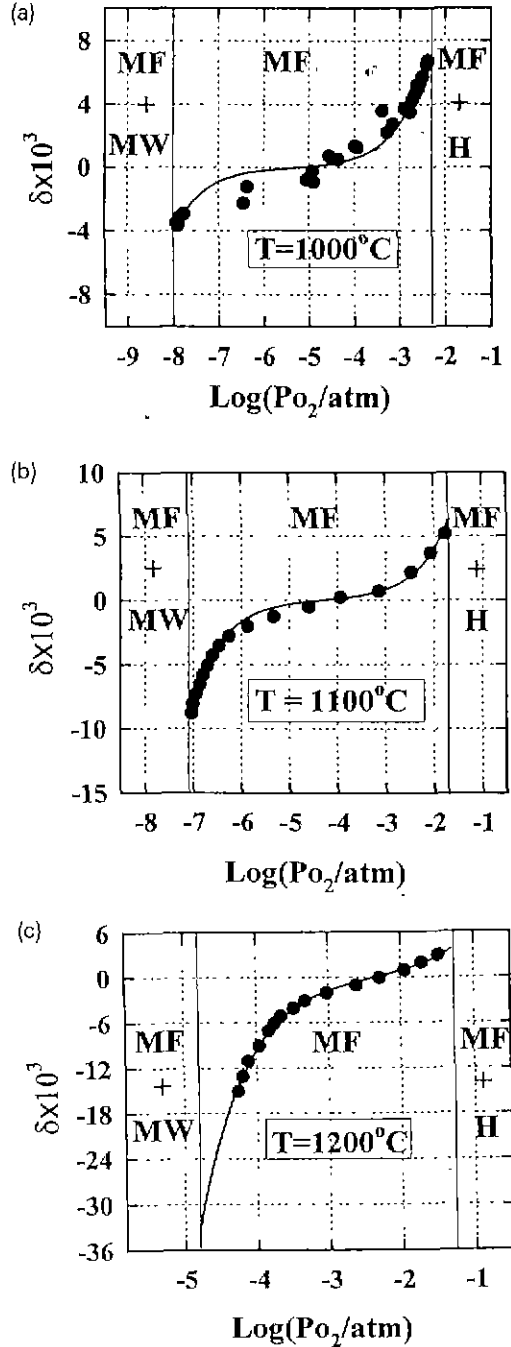


Fig. 4. Nonstoichiometry of $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$ as a function of oxygen partial pressure at different temperatures: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C. Two vertical solid lines represent the stability range of $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-δ}O_4$. MF: magnesian-ferrite, H: hematite, MW: magnesian-wüstite

Table 2.

(a) Comparison of K_V of Mg-ferrite and of Magnetite¹¹⁾

	Mg-ferrite	magnetite
1000°C	0.28 ± 0.02	105
1048°C	0.166 ± 0.006	44
1100°C	0.086 ± 0.005	20
1200°C	0.028 ± 0.004	5

(b) Comparison of K_I of Mg-ferrite and of Magnetite¹¹⁾

	Mg-ferrite	magnetite
1000°C	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	2.0×10^{-11}
1100°C	$(1.68 \pm 0.05) \times 10^{-7}$	3.6×10^{-10}
1200°C	$(2.09 \pm 0.05) \times 10^{-5}$	3.2×10^{-9}

들어가는 Mg^{2+} 가 사잇 자리로 들어가기가 더 쉬움을 예상할 수 있고, 본 실험 결과는 이를 잘 설명해 주고 있다.

4.3. 상경계

헤마타이트(Fe_2O_3)와의 상안정 영역 경계쪽으로 산소 분압이 높아지면 $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ 웨라이트에는 사잇 자리 양이온보다 양이온 빈자리가 점결합의 주종을 이룰 것이므로(즉, $\delta \equiv [V_A] + [V_B]$) 식 (24)는 다음과 같이 근사된다.

$$\Delta\delta \cong K_V \cdot P_{O_2}^{2/3} - \delta^* \tag{25}$$

따라서 $\Delta\delta$ 는 $P_{O_2}^{2/3}$ 에 대해 스피넬 단일상 영역에서 기울기가 K_V 인 직선으로 나타날 것이다. 그러나 P_{O_2} 가 더욱 증가하여 상안정 영역을 벗어나면 Fe_2O_3 가 생성되면서 이러한 직선적인 경향으로부터 벗어나게 될 것이다. 그러므로 nonstoichiometry δ 의 $P_{O_2}^{2/3}$ 의존성이 일정한 직선 경향에서 벗어나기 시작하는 점으로부터 상안정 영역의 상한을 결정할 수가 있다.

또한 산소 분압이 아주 낮아지게 되면 스피넬의 으뜸 점결합은 사잇자리 이온으로 되어 식 (24)는

$$\Delta\delta \cong -K_I \cdot P_{O_2}^{-2/3} - \delta^* \tag{26}$$

과 같이 근사되고, 따라서 $\Delta\delta$ 의 $P_{O_2}^{-2/3}$ 의존성이 직선으로부터 벗어나는 점은 magnesio-wüstite가 석출되기 시작하는 스피넬 웨라이트의 상안정 영역 하한에 해당한다. 상경계 부근에서 $\Delta\delta$ 의 P_{O_2} 에 따른 전형적인 변화 양상을 Fig 5에 보였다. 식 (25)와 (26)에서 예측한대로 직선적 변화 경향으로부터 벗어나기 시작하는 P_{O_2} 값을

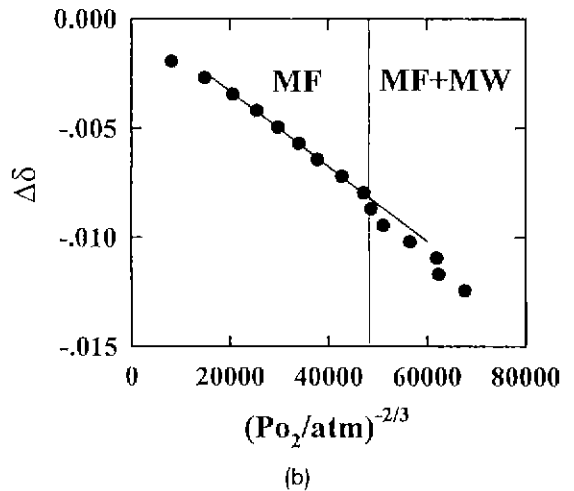
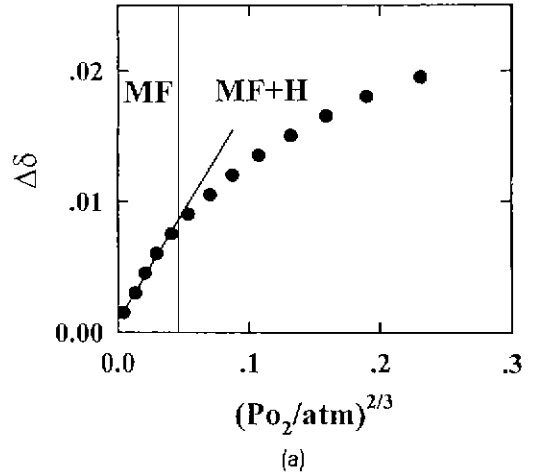


Fig. 5. Typical changes of nonstoichiometry near the phase boundaries.

(a) MF/MF+H boundary at 1048°C (b) MF/MF+MW boundary at 1100°C Vertical solid lines represent phase boundaries.

MF: magnesio-ferrite, H: hematite, MW: magnesio-wüstite

상경계로 결정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 이렇게 결정된 상경계는 문헌값들^{15,16)}과 실험오차 범위 내에서 잘 일치하였다.

4.4. 결합 생성 반응 상수의 온도 의존성

Table 2의 맞춤상수 K_V 는 온도에 따라 Fig. 6에 보인것 처럼 변화한다. $\ln K_V$ 의 $1/T$ 에 대한 변화는 직선적이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Table 3. Phase Boundaries of $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ as Determined by Coulometric Titration

Phase boundary	1000°C	1048°C	1100°C
H+HF/MF	-2.4±0.1	-2.0±0.1	-1.7±0.2
MF/MF+MW	-8.0±0.1	-	-7.0±0.1

*Phase boundaries are expressed in $\log(P_{O_2}/atm)$
 H: hematite, MF: magnesio-ferrite, MW: magnesio-wüstite

$$\ln K_V = \frac{(2.20 \pm 0.04) \times 10^4}{T} + (-18.54 \pm 0.03) \quad (27)$$

식 (22)에 의하면 K_V 의 온도 의존성은 $[V_A]$ 와 $[V_B]$ 의 그것들의 합으로 나타난다[식 (22)의 우변 괄호 안의 첫째항과 둘째항]. 따라서 $\ln K_V$ 가 $1/T$ 에 대하여 직선적임은 두종류의 빈자리 중 어느 하나의 농도가 다른 것에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작다는 것을 의미한다. 마그네타이트나 Mg의 함량이 그리 크지 않은 Mg웨라이트의 경우 양이온 빈자리는 거의 다 B-자리에 위치하는 것으로 알려져 있다^{9,17}. 이로 미루어 우리의 웨라이트에서도 $[V_A] \ll [V_B]$ 라고 가정하면, 식 (22) 우변 괄호 안의 첫째항은 무시할 수 있으므로 K_V 는

$$K_V \cong \frac{[Fe_B^{2+}]^3}{[Fe_B^{3+}]^2} K_{15aFe_3O_4}^{-1/3} \quad (28)$$

로 근사할 수 있다. Trestman-Matts 등¹⁸에 의하면, 지금의 온도 범위에서는 $[Fe_B^{3+}]$ 와 $[Fe_B^{2+}]$ 가 그다지 크게 변화하지 않으므로, 식 (28)로부터

$$\frac{\partial \ln K_V}{\partial (1/T)} \cong \frac{\partial \ln K_{15}}{\partial (1/T)} \quad (29)$$

이고 이를 식 (27)과 비교하면 $\Delta H_{ox}^\circ = -1.89 \pm 0.03$ eV이다. 여기서 ΔH_{ox}° 는 반응식 (15)의 반응열로서 예측한대로 산화반응이 발열반응($\Delta H_{ox}^\circ < 0$)임을 말해주고 있다. 이 값은 마그네타이트에서 반응식 (15)의 엔탈피 변화로 보고된 값 $\Delta H_{ox}^\circ = -2.05$ eV⁹와 아주 잘 일치하고 있다. 이것은 Mg를 상당량 함유하고 있는 우리의 웨라이트 $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ 에서도 양이온 빈자리가 팔면체물 안자리에 주로 생긴다는 가정의 타당성을 뒷받침해 준다.

한편 K_I 는 온도에 따라 Fig. 7과 같이 변화하는데, $\ln K_I$ 의 $1/T$ 의존성은 K_V 의 그것 만큼 직선적이지 못하다. 그러나 직선으로 회귀맞춤하여 나타내 보면 다음과 같다.

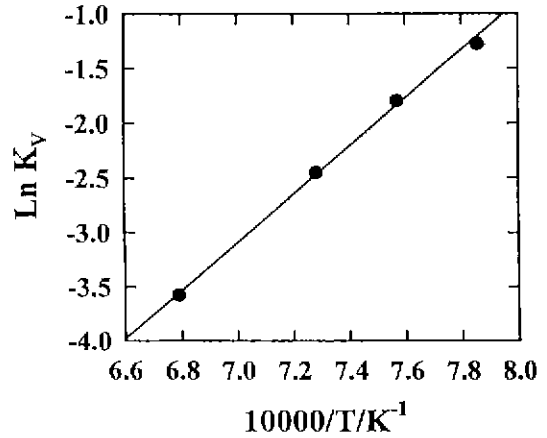


Fig. 6. Equilibrium constant K_V for the formation of cation vacancies in $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ spinel as a function of temperature.

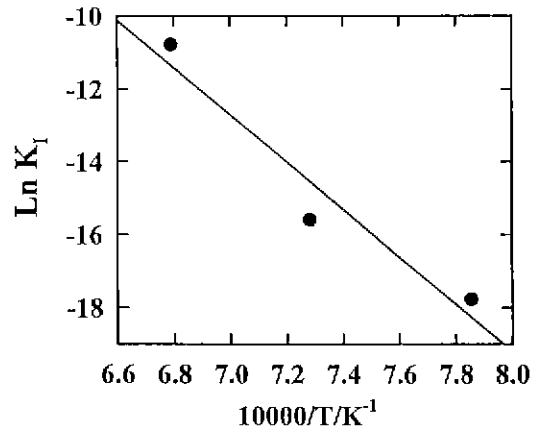


Fig. 7. Equilibrium constant K_I for the formation of cation interstitials in $(Mg_{0.29}Fe_{0.71})_{3-\delta}O_4$ spinel as a function of temperature.

$$\ln K_I = -\frac{(6 \pm 1) \times 10^4}{T} + (32 \pm 1) \quad (30)$$

$\ln K_I$ 대 $1/T$ 이 이러한 것은 사잇자리 양이온이 한 가지가 아닌 때문인 것으로 판단 된다. 우리의 웨라이트에는 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 등 세가지의 사잇자리 열개 거리가 있다. 만약 이들의 농도가 서로 비슷하거나 또는 어떤 온도를 기준으로 으름 사잇자리 열개거리의 종류가 바뀐다면, $\ln K_I$ 는 $1/T$ 에 대해 직선으로 나타나지 않을 것이다. 마그네타이트의 경우에도 $\ln K_I$ 대 $1/T$ 곡선이 두개의 직선의 합으로 나타나는데, Dieckmann¹⁰은 이

것을 사잇자리 양이온 Fe_1 의 전하가 +2에서 +3으로 바뀔 때 따른 현상으로 설명하고 있다. K_1 의 온도 의존성을 보다 정량적으로 이해하기 위하여 현재 더 넓은 열역학 변수 범위에서 연구가 진행중이다.

5. 결 론

웨이사이트 ($Mg_{0.25}Fe_{0.75})_{3-δ}O_4$ 는 1000°C 와 1100°C 때 각각 산소 분압 영역 $-8.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -2.4$, $-7.0 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -1.7$ 에서 스피넬 단일상으로 안정하며, δ 는 이들 영역에서 각각 $-0.004 \leq \delta \leq 0.007$, $-0.008 \leq \delta \leq 0.006$ 범위에 걸쳐 변화한다. 또한 1200°C 에서는 문헌¹⁶⁾에 보고된 단일상 영역($-4.8 \leq \log(P_{O_2}/atm) \leq -1.3$) 내에서 δ 가 $-0.033 \leq \delta \leq 0.004$ 의 범위에서 변화한다. 이 웨이사이트의 δ 의 산소분압 의존성은 양이온 빈자리 결합과 사잇자리 양이온 결합으로 잘 설명되며, 산소 분압이 높아지면 양이온 빈자리가, 낮아지면 사잇자리 양이온이 으뜸 결합이 된다. 그리고 Mg^{2+} 는 마그네타이트에 비하여 사잇 자리 양이온의 농도를 증가시키고 양이온 빈자리의 생성을 억제하는 역할을 한다. 이 웨이사이트의 산화반응 $3Fe_0^{2+} + 2/3O_2(g) = 1/3Fe_3O_4 + 2Fe_0^{3+} + V_0$ 의 엔탈피 변화는 $\Delta H_{ox}^\circ = -1.89 \pm 0.03$ eV이다.

감사의 말씀

이 연구는 교육부의 1994년도 신소재 분야 학술연구 조성비["전하 적정범에 의한 $(Me, Fe)_{3-δ}O_4$ 스피넬의 nonstoichiometry(δ) 측정(I)"]로부터 일부 지원을 받아 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. S. Krupicka, "Soft-Ferrite, Achievements and Problems," *J. Mag Mater.*, **19**, 88-96 (1980).
2. F.G. Brockman, "Development of Ferrites and Other Ferromagnetic Oxide Ceramics," *Ceram Bull.*, **56**, 216-218 (1977).
3. A. Broese van Groenou, P.F. Bongers and A.L. Stuyts, "Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites," *Mater. Sci. Eng.*, **3**, 317-392 (1968/69).
4. H.-I. Yoo and H.L. Tuller, "Iron-Excess Manganese Ferrite: Electrical Conductivity and Cation Distributions," *J. Am. Ceram Soc.*, **70**(6), 388-392 (1987).
5. B.K. Das, "Developments in Preparation of Soft Ferri-

- tes," in Preparation and Characterization of Materials, J.M. Honig and C.N.R. Rao, Eds., Academic Press, New York, 1981, pp. 55-100.
6. H.-I. Yoo, H.L. Tuller, J.A. Weirick and W.D. Kehr, "Grain Boundary and Electrode Impedance in Manganese Ferrites," in Proc. Sym. Electroceramics and Solid-State Ionics, 172nd Meeting of the Electrochemical Society, H.L. Tuller and D.M. Smyth Eds., The Electrochemical Society, Inc., pp. 71-81, 1988.
7. M. Keller, J. Xue, R. Dieckmann, "Electrochemical Investigation of the Oxygen Activity at the Manganosite-Hausmanite Equilibrium," *J Electrochem. Soc.*, **138**(11), 3398-3401 (1991).
8. S. Mrowec, in *Defects and Diffusion in Solids, an Introduction*, p.389. Elsevier Sci. Pub. Co., 1980.
9. R. Dieckmann, "Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV): Nonstoichiometry and Point Defect Structure of Magnetite," *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 112-118 (1982).
10. H.-I. Yoo and H.L. Tuller, "Analytic Calculation of Cation Distributions in Ferrite Spinel $Mn_{1-\gamma}Fe_{2+\gamma}O_4$," *J Phys. Chem. Solids*, **49**(7), 761-766 (1988).
11. F.-H. Lu, S. Tinkler and R. Dieckmann, "Point Defects and Cation Tracer Diffusion in $(Co_xFe_{1-x})_{3-δ}O_4$ Spinels," *Solid State Ionics*, **62**, 39-52 (1993).
12. F.-H. Lu and R. Dieckmann, "Point Defects and Cation Tracer Diffusion in $(Co, Fe, Mn)_{3-δ}O_4$ Spinels: I. Mixed Spinels $(Co_xFe_{2y}Mn_{1-2y})_{3-δ}O_4$," *Solid State Ionics*, **53-56**, 290-302 (1992).
13. F.-H. Lu and R. Dieckmann, "Point Defects and Cation Tracer Diffusion in $(Co, Fe, Mn)_{3-δ}O_4$ Spinels: II. Mixed Spinels $(Co_xFe_{2y}Mn_{2z})_{3-δ}O_4$," *Solid State Ionics*, **59**, 71-82 (1993).
14. A. Goldman, in *Modern Ferrite Technology*, Van Nostrand Reinhold, 1990, p24.
15. A.G. Zalazinskii, V.F. Balakirev, V.P. Barkhatov and G.I. Chufarov, "The Oxygen Pressure-Composition Diagram for the Magnesium-Iron-Oxygen System," *Russ. J. Phys. Chem (Engl. Transl.)*, **49**(6), 914-915 (1975).
16. 장세홍, "Mg-Fe-O계: 전기적 성질, 상평형, 화학확산," 박사학위논문, 서울대학교, 1993.
17. H. Schmalzried and J.D. Tretyakow, "Fehlordnung in Ferriten," *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 180-189 (1966).
18. A. Trestman-Matts, S.E. Dorris and T.O. Mason, "Thermoelectric Determination of Cation Distributions in Fe_3O_4 - $MgFe_2O_4$," *J Am. Ceram. Soc.*, **67**(1), 69-74 (1984).