

Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}계의 비화학량론과 자기적 특성

柳匡鉉 · 閔智榮 · 呂鐵柱*

연세대학교 이과대학 화학과

(1995. 3. 24 접수)

Nonstoichiometry and Magnetic Properties of the Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} System

Kwang Hyun Ryu, Ji Young Min, and Chul Hyun Yo*

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

(Received March 24, 1995)

요 약. Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}계에 대한 각 조성의 시료를 1150 °C 대기압하에서 일정량의 반응혼합물을 가열하여 합성하였고 X-선 회절분석을 통하여 고용체가 합성되었음을 확인하였다. X-선 회절분석 결과 $x=0.00$ 과 0.25 조성의 화합물은 뒤틀린 orthoferrite형의 사방정계이고 $x=0.50$ 과 0.75 는 단순 입방정계이고 $x=1.00$ 은 brownmillerite형의 사방정계이다. Co⁴⁺ 이온의 양(τ 값)은 $x=0.50$ 에서 최대가 되고 산소공위는 x 값이 증가함에 따라 증가한다. 합성된 화합물에 대한 Co⁴⁺ 이온의 몰비와 산소 비화학량을 결정함으로써 합성된 각 조성의 화합물에 대한 비화학량론적 화학식을 결정하였다. 페롭스카이트 구조의 팔면체자리에 존재하는 Co³⁺ 이온은 온도가 증가함에 따라 낮은 스핀상태에서 높은 스핀상태로의 전이가 일어난다. 이에 따라 자기측정 결과 각 시료는 온도가 상승함에 따라 유효자기모멘트가 증가한다. EuCoO_{3.00}의 경우 팔면체자리에 존재하는 Co³⁺ 이온은 산소이온을 매개로 하여 이웃한 Co³⁺ 이온과 반강자성 간접상호작용을 한다. τ 값이 증가하면 Co³⁺-O²⁻-Co⁴⁺의 강자성 상호작용에 의해 θ_p 의 절대값이 감소하고, 결국 $x=0.50$ 에서는 양의 θ_p 값을 갖는다.

ABSTRACT. A series of samples in the Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} system has been prepared by heating the proper amount of reactant mixture to 1150 °C under an ambient atmosphere, and the solid solutions are identified by X-ray powder diffraction analysis. The crystal system of samples for the compositions of $x=0.00$ and 0.25 are found to be orthorhombic whose local symmetry is similar to the distorted octahedra with orthoferrite type one, whereas those of $x=0.50$ and 0.75 to be the cubic system, and that of $x=1.00$ to the orthorhombic similar to be the brownmillerite type. The amount of Co⁴⁺ ion (τ value) is maximized at the composition of $x=0.50$, and the oxygen vacancies increase with the x value. The nonstoichiometric chemical formula of each compound could be determined from the mole ratio of Co⁴⁺ ion and oxygen vacancies. The Co³⁺ ion located in octahedral site has spin transition from low spin to high spin states with increasing temperature. Therefore, the effective magnetic moment of each samples obtained from the magnetic measurement is increased with the increasing temperature. The EuCoO_{3.00} has strong antiferromagnetic interaction between the neighboring Co³⁺ ions through the intermediate oxygen ions. With the increasing τ value, the absolute θ_p value is decreased by the ferromagnetic interaction of Co³⁺-O²⁻-Co⁴⁺ and thus the θ_p has positive value at $x=0.50$.

서 론

ABO₃로 표현되는 페롭스카이트 물질은 강유전성을 갖는 BaTiO₃의 합성이 성공한 이후 독특하고

유용한 물성 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1~6} LnCoO₃의 경우 자기적 전기적 성질 등의 물성은 Co 이온의 산화상태, 산소이온을 매개로 한 Co 이온간의

간접상호작용 및 산소공위 등에 의해 크게 영향을 받는다고 보고되었다.

페롭스카이트 구조를 갖고 조성식이 ACoO_{3-x} (A = 알칼리토금속 또는 희토류 금속)인 코발트 산화물의 경우 고스핀(high spin, ⁵T_{2g})과 저스핀(low spin, ¹A_{1g}) Co³⁺ 이온간의 에너지 차이는 0.08 eV 이하로써 온도 변화에 따라 스핀상태 변화가 가능하다.^{7,8} Rajoria⁹는 LnCoO₃ (Ln=La, Nd, Gd, Ho 및 Er)에 대한 자화율을 측정하였고 NdCoO₃의 경우 1/X대 T 그래프에서 평면(plateau)이 400~600 K의 온도 범위에서 나타남을 관찰하였다. 이는 고스핀상태(high spin state)와 저스핀상태(low spin state)의 Co³⁺ 이온의 단거리 질서화(short range ordering)에 의한 것으로 설명하였다. 또한 Mössbauer 분광분석을 통하여 200 K 이상에서 Co³⁺ (high spin state)로부터 Co^{II} (low spin state)로의 전자전달(electron transfer)이 일어나고 이에 따라 Co²⁺와 Co⁴⁺ 이온이 형성된다고 보고하였다. Raccach와 Goodenough⁷에 의하면 이와 같은 전자전달을 통하여 LaCoO₃의 경우 전기전도도 측정을 통하여 1210 K에서 금속성(metallic)으로의 1차 전이(first order transition)가 일어난다고 보고한 바 있다. 즉 온도가 상승하면서 전자전달 과정에 의해 σ* 띠(band)의 넓어짐이 일어나고 1210 K에서 t_{2g} 준위(level)가 σ* 띠에 포함되면서 1차 전이가 일어난다.

그러나 최근 연구에 의하면^{10,11} LnCoO₃ (Ln: La, Nd, Gd, Ho 및 Y) 시료의 경우 반도체-금속성 전이는 1차 전이가 아닌 고차전이(higher-order transition)로 표현된다고 보고되었다. Co³⁺ 이온의 t_{2g}⁶e_g⁰ → t_{2g}⁴e_g²의 전이에 의해 e_g 준위는 collective σ* 띠를 형성하고 온도 상승에 따라 σ* 띠와 π* 띠가 넓어진다. 결국 띠 겹침(band overlapping)에 의해 LaCoO₃는 385~570 K에서 GdCoO₃는 490~770 K에서 각각 금속성으로의 고차전이가 일어난다.

SrCoO_{2.5}는 시료제조시의 조건에 따라 브라운밀러이트(brownmillerite) 또는 육방정계(hexagonal)형의 페롭스카이트 구조를 갖는다. 고온상인 SrCoO_{2.5}는 브라운밀러이트 구조이고 Néel 온도는 550 K로 보고되었다.^{12,13}

LnCoO₃의 Ln³⁺ 이온 자리에 Sr²⁺ 또는 Ca²⁺ 이온을 치환하게 되면 Co⁴⁺ 이온의 형성 또는 산소

공위의 형성이 예상된다. 본 연구에서는 EuCoO₃의 Eu³⁺ 이온자리에 Sr²⁺ 이온을 치환하면서 고용체를 합성하고 각 시료에 형성된 Co³⁺와 Co⁴⁺의 혼합원자가 상태를 분석하고, 자화율을 측정함으로써 팔면체 자리 또는 사면체 자리에 위치하는 Co 이온의 온도 변화에 따른 스핀상태의 변화를 분석하고자 한다. 또한 이들 분석과 관련시켜 전기적 자기적 성질을 논의하고자 한다.

실 험

시작 물질로써 Eu₂O₃, SrCO₃ 및 Co(NO₃)₃·6H₂O의 적정량을 평량하여 혼합하고 Eu_{1-x}Sr_xCoO_{3-y} (x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00)계의 각 조성에 해당하는 고용체를 합성하였다. 이들 혼합물을 묽은 질산용액에 녹인 후 이 용액을 열판(hot plat)에서 가열하고 모래중탕(sand bath)에서 건조시킨다. 이 분말을 잘 연마한 후 800 °C에서 약 4시간 동안 가열한다. 이를 다시 잘 연마(grinding)한 후 1200 °C 대기 중에서 24시간 동안 가열한다. 균일상의 고용체가 합성될 때까지 평량, 연마 및 가열의 과정을 반복하였다.

CuKα선을 이용한 x-선 회절분석을 통하여 각 시료의 고용체 합성을 확인하였고, 격자상수 및 결정구조를 확정하였다. 온도에 따른 상전이 또는 무게 변화 등을 알아보기 위하여 300~1000 K의 온도 범위와 대기압하에서 DTA(differential thermal analysis)와 TGA(thermo-gravimetric analysis) 분석을 수행하였다. 시료내의 코발트이온의 산화상태를 결정하기 위하여 각 시료를 산성의 KI용액에 녹인 후 KMnO₄를 이용한 산화 환원 적정법으로 적정하였다. 이 적정을 통하여 전체 Co이온에 대한 Co⁴⁺ 이온의 몰비, 산소공위 및 비화학량론적 화학식을 결정하였다. 자화율 측정은 Faraday 저울과 DSM(Differential Scattering Magnetometer)을 이용하여 측정하였다. 이 자기 측정은 100~800 K의 온도범위와 대기압하에서 실시하였다.

결과 및 고찰

X-선 회절 분석 결과 x=0.00과 0.25의 조성은 오르토페라이트(orthoferrite)형의 뒤블린 페롭스카

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

x value	Lattice parameter (Å)			Reduced lattice volume (Å ³)	Crystal system
	a	b	c		
0.00	5.254	5.372	7.472	52.728	Orthorhombic
0.25	5.311	5.351	7.449	52.922	Orthorhombic
0.50	3.824	—	—	55.923	Cubic
0.75	3.840	—	—	56.622	Cubic
1.00	5.433	15.634	5.534	58.766	Orthorhombic

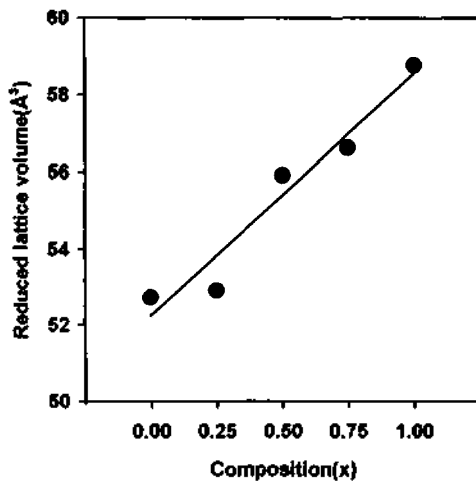


Fig. 1. Plot of reduced lattice volume vs. composition (x) for the $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ system.

이트 구조를 갖는다. $x=0.50$ 과 0.75 의 조성은 입방정계, $x=1.00$ 의 조성은 브라운밀러릿(brownmillerit)의 사방정계 구조를 갖는다. X-선 회절분석 결과 각 조성에 대한 격자상수, 환산격자부피 및 결정 구조를 Table 1에 나타내었다. 환산격자 부피는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 x 값이 증가함에 따라 증가하는데 이는 Eu^{3+} 자리에 이온반경이 큰 Sr^{2+} 이온이 치환됨에 따라서 단위 격자의 부피가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

화학분석 결과 $x=0.00$ 인 경우는 $\text{EuCoO}_{3.00}$ 의 화학량론적 조성을 가지고 그 외의 다른 x 값에 대응하는 조성의 시료는 모두 비화학량론적 조성을 갖는 것으로 나타났다. 화학 분석결과 Co^{4+} 이온의 몰비인 τ 값, 산소 비화학량인 y 값 및 비화학량론적 화학

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

x value	τ value	y value	Nonstoichiometric chemical formula
0.00	0.00	0.00	$\text{EuCoO}_{3.00}$
0.25	0.13	0.06	$\text{Eu}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}^{3+}_{0.87}\text{Co}^{4+}_{0.13}\text{O}_{2.94}$
0.50	0.32	0.09	$\text{Eu}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}^{3+}_{0.68}\text{Co}^{4+}_{0.32}\text{O}_{2.91}$
0.75	0.18	0.28	$\text{Eu}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}^{3+}_{0.82}\text{Co}^{4+}_{0.18}\text{O}_{2.72}$
1.00	0.04	0.48	$\text{SrCo}^{3+}_{0.96}\text{Co}^{4+}_{0.04}\text{O}_{2.52}$

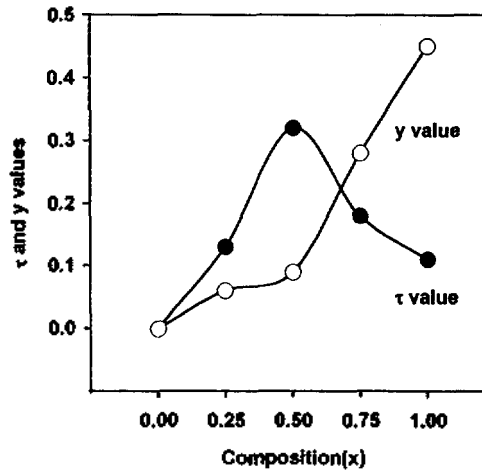


Fig. 2. Plot of the τ and y values vs. composition (x) for the $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ system.

식을 Table 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Co^{4+} 이온의 몰비는 $x \leq 0.50$ 에서는 x 값이 증가함에 따라 증가하고 $x=0.50$ 에서 최대 값을 나타낸다. $x > 0.50$ 에서는 Co^{4+} 이온의 생성보다 산소공위의 생성이 용이하기 때문에 τ 값은 x 값에 따라 감소하고 산소 비화학량은 크게 증가함을 알 수 있다.

열분석 결과 $x=0.00 \sim 0.75$ 조성들인 화합물은 1000 K까지 어떠한 상변화와 무게 변화도 관찰할 수 없었다. 즉 1000 K까지는 산소 등 어떠한 이온의 해리(dissociation)도 일어나지 않는다. 이 결과로부터 상온에서 측정된 τ 값은 온도에 따라 변화하지 않음을 알 수 있다. 조성이 $x=1.00$ 인 시료는 920 K 근처에서 발열 피크를 나타내는데 이는 고온상 구조인 사방정계와 저온상 구조인 육방정계간의 온도에 따른 결정학적 상전이(crystallographic phase transition)에 기인한 것으로 생각된다.^{11,12,14}

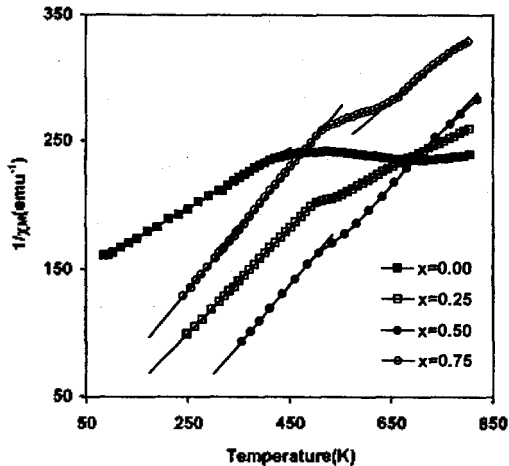


Fig. 3. Plot of $1/\chi_M$ vs. temperature for the $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 0.75$) system under an atmospheric air pressure.

자기측정(magnetic measurement)은 100~800 K의 온도범위에서 수행하였고 그 결과 온도에 따른 역자화율($1/\chi_M$)의 변화를 Fig. 3, 4에 나타내었다. $\text{EuCoO}_{3.00}$ 계는 $1/\chi_M$ 대 T의 도식에서 온도에 따라 크게 세 영역으로 구분할 수 있다. 첫째 450 K 이하로써 $1/\chi_M$ 이 온도에 따라서 직선성을 나타내는 구간, 둘째 450~710 K의 $1/\chi_M$ 이 온도에 대하여 감소하는 구간 및 셋째 710 K 이상에서 $1/\chi_M$ 이 다시 증가하는 구간으로 나눌 수 있다. Raccach와 Goodenough에 의하면 LaCoO_3 는 500~700 K에서 고스핀상태와 저스핀상태의 Co^{3+} 가 단거리 질서(short-range ordering)를 이루는 구간으로써 $1/\chi_M$ 대 온도 그래프에서 플래토(plateau)이 나타난다고 보고한 바 있다.⁷ EuCoO_3 에서도 마찬가지로 450~710 K에서 Co^{3+} 이온간의 단거리 질서가 일어나는 구간임을 알 수 있다. 이러한 전이가 일어나는 450~710 K 구간에서 열분석 결과 1차 전이에서 나타나는 것과 같은 확실하게 구별할 수 있는 전이점을 발견하지 못하였다. 이로부터 자기측정 결과에서 나타난 전이는 고차전이(higher order transition)에 의한 것임을 알 수 있다.

$x=0.25\sim 0.75$ 인 조성들의 시료에서도 EuCoO_3 와 마찬가지로 약 500~600 K 구간에서 $1/\chi_M$ 대 온도 그래프에서 플래토가 나타난다. $1/\chi_M$ 대 온도 그래프에서 이러한 전이 구간을 중심으로 높은 온도구간과

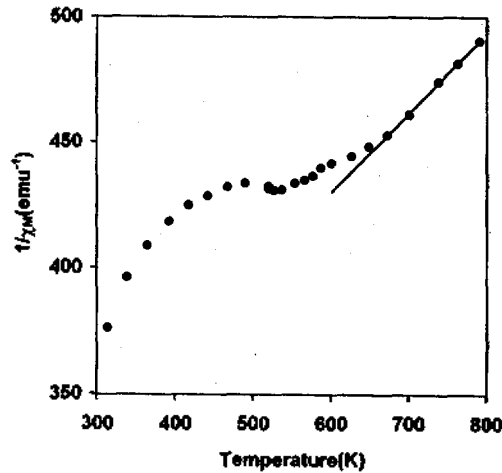


Fig. 4. Plot of $1/\chi_M$ vs. temperature for the $\text{SrCoO}_{2.52}$ system under an atmospheric air pressure.

Table 3. Magnetic susceptibility parameters and effective magnetic moment of the $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ system

x value	Temperature range (K)	C	θ_p	μ_{eff}
0.00	$T \leq 400$	4.31	-600	5.87
0.25	$T \leq 470$	2.43	10	4.41
	$T \geq 600$	4.98	-492	6.31
0.50	$T \leq 480$	2.13	160	4.13
	$T \geq 600$	2.33	150	4.32
0.75	$T \leq 350$	2.10	-30	4.09
	$T \geq 650$	2.96	190	4.87
1.00	$T \geq 680$	3.16	-760	5.03

낮은 온도 구간에서의 기울기가 다르게 나타난다. Curie-Weiss의 법칙에 따른 도식로부터 얻은 Curie 상수(C), 상자성 Curie 온도(θ_p), 유효 자기모멘트(μ_{eff})를 온도구간에 따라 Table 3에 수록하였다. Co^{3+} 이온은 고스핀상태(high spin state)와 저스핀 상태(low spin state)간의 에너지 간격이 매우 작기 때문에 온도가 상승함에 따라 저스핀상태($t_{2g}^6 e_g^0$)에서 고스핀상태($t_{2g}^4 e_g^2$)로의 전이가 쉽게 일어난다. 따라서 저온영역과 비교하였을 때 고온영역에서의 유효 자기모멘트가 증가하는 것은 Co^{3+} 이온의 고스핀상태로의 전이에 의한 것이다. 500~600 K 구간에서의 플래토는 Co^{3+} 이온의 고스핀상태와 저스핀상태간의 단거리 질서가 일어나는 구간이다.

상자성 큐리온도(paramagnetic Curie tempera-

ture; θ_p)는 Co^{4+} 이온의 플비인 τ 값에 비례하여 증가한다. 그 τ 값이 가장 큰 $x=0.50$ 인 조성에서는 θ_p 가 양의 값(positive value)을 나타낸다. $\text{EuCoO}_{3.00}$ 의 자기적 성질은 산소 이온을 매개로한 Co 이온간의 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 의 반강자성 상호작용(antiferromagnetic interaction)에 의하여 설명될 수 있다.⁴ 그러나 Co^{4+} 이온의 양이 증가함에 따라 Co 이온간의 상호작용은 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{4+}$ 의 강자성 상호작용(ferromagnetic interaction)에 의해 영향을 받게 된다. Co^{3+} 이온간의 반강자성은 Co^{4+} 이온이 형성됨에 따라 Co^{3+} 이온과의 강자성 상호작용에 의해 약해지고, 그에 따라서 θ_p 의 절대값이 작아지고 결국 $x=0.50$ 에서는 양의 값을 가지게 된다.

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구비(과제번호 89-0306-02-3)의 지원에 의한 1991년도 연구 결과이므로 과학재단 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Buffat, B.; Demazeau, G.; Pouchard, M.; Dance, J. M.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1983**, *50*, 33.
2. Yo, C. H.; Lee, E. S.; Pyun, M. S. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 411.
3. Yo, C. H.; Kim, H. R.; Ryu, K. H.; Roh, K. S.; Choy, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*(8), 636.
4. Goodenough J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287.
5. Taguchi, H.; Shimada, M.; Koizumi, M. *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 329.
6. Yo, C. H.; Roh, K. S.; Lee, S. J.; Kim, K. H.; Oh, E. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*(3), 211.
7. Raccach, P. M.; Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1967**, *155*(3), 932.
8. Bhide, V. G.; Rajoria, D. S.; Rao, C. N. R.; Rao, G. Rama; Jadhao, U. G. *Phys. Rev. B* **1975**, 2832.
9. Rajoria, D. S.; Bhide, V. G.; Rao, G. Rama; Rao, C. N. R. *J. C. S. Faraday II* **1974**, *70*, 512.
10. Thornton, G.; Tofield, B. C.; William, D. E. *Solid State Comm.* **1982**, *44*(8), 1213.
11. Ryu, K. H.; Roh, K. S.; Lee, S. J.; Yo, C. H. *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*(2), 550.
12. Grenier, J. C.; Fournes, L.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. *Mat. Res. Bull.* **1986**, *21*, 441.
13. Takeda, T.; Watanabe, H. *J. Phys. Soc. of Japan* **1972**, *33*(4), 973.
14. Grenier, J. C.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. *Structure and Bonding* **47**; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1981; p 2.