Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 5*
Printed in the Republic of Korea

페롭스카이트 $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 비화학량론과 물리적 성질

盧權善 · 柳匡鉉 · 張舜浩† · 呂鐵鉉
연세대학교 이과대학 화학과
†한국전자통신연구소
(1995. 8. 9 접수)

Nonstoichiometry and Physical Properties of the Perovskite $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ System

Kwon Sun Roh, Kwang Hyun Ryu, Soon Ho Chang†, and Chul Hyun Yo
Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
†Electronics and Telecommunications Research Institute, Dea Jeon 305-606, Korea
(Received August 9, 1995)

요 약. $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 $x=0.25$, 0.50, 0.75 및 1.00에 해당하는 고용체를 1150 ℃, 대기압하에서 제조하였다. X-선 회절분석, Mohr염 적정, Mössbauer 분광분석을 수행하여 합성된 고용체들의 구조, 비화학량론적 화학식 및 양이온들의 분포를 결정한 후 전기전도도와 자기측정을 수행하여 물성에 관한 논의를 하였다. X-선 회절분석으로부터 얻은 모든 조성의 결정계는 브라운밀러릿 사방정계이다. 환산 격자부피는 단위세포의 차원이 다른 $x=0.25$의 조성을 제외하고 x값이 증가함에 따라 직선성을 가지고 증가한다. Mohr염 분석 결과 고용체들은 Fe^{4+} 이온을 포함하지 않고 산소공위의 몰수인 y값은 0.50으로 고정된 값을 가진다. Mössbauer 분광분석으로부터 Fe 이온의 산화상태, 배위상태, 브라운밀러릿 구조 및 Ga^{3+}와 Fe^{3+} 이온의 분포를 논의하였다. 전기전도도와 활성화에너지는 x값이 증가함에 따라 각각 증가와 감소하고 이들로부터 전자 전기전도 메카니즘을 제안한다. $x=0.50\sim1.00$의 조성을 냉각하면서 자기측정을 수행할 때 열적 자기히스테리시스가 나타나며 이러한 현상을 공간군과 Dzyaloshinsky-Moriya 상호작용을 기초로 논의하였다.

ABSTRACT. A series of solid solutions of the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system with the compositions of $x=0.25$, 0.50, 0.75, and 1.00 has been prepared at 1150 ℃ under an atmospheric air pressure. The structure, nonstoichiometric chemical formula, and the distribution of cations for the solid solutions are determined by X-ray diffraction analysis, Mohr salt titration, Mössbauer spectroscopic analysis. Their physical properties are discussed with electrical conductivity and magnetic measurements. The crystal system of all the compositions is a brownmillerite orthorhombic system from the X-ray diffraction analysis and the reduced lattice volume increases linearly with x value except that of the composition of $x=0.25$. All the solid solutions do not contain Fe^{4+} ion and the mole number of oxygen vacancies or y value is 0.50 from Mohr salt analysis. The oxidation state of Fe ion, the coordination state, the structure change in the Brownmillerite-type structure, and the distribution of Ga^{3+} and Fe^{3+} ions are discussed with Mössbauer spectroscopic analysis. The electrical conductivity increases and activation energy decreases, as x value increases. The traditional semiconducting property of this system is described in terms of band theory. The compositions of $x=0.50\sim1.00$ show a thermal magnetic hysteresis in the magnetic measurement with the cooling conditions, which is discussed in terms of the space group and Dzyaloshinsky-Moriya interaction.

서 론

페롭스카이트(ABO_{3-y})형 고체산화물은 전기전도성, 자기적 성질, 촉매성 및 강유전성 등으로 다양한 산업적 응용성을 나타내므로 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 다른 산화상태 또는 이온반경을 가진 양이온들의 부분적인 치환에 의한 다양한 산화물 즉 $(AA')BO_{3-y}$, $A(BB')O_{3-y}$ 및 $(AA')(BB')O_{3-y}$계들이 제조되어 그 산업적 적용은 광범위하다. A 자리 이온이 Ca^{2+} 이온인 경우 작은 이온반경으로 인해 결정계의 대칭성은 낮고 대부분 사방정계의 구조를 나타낸다. 또한 배위하는 산소이온간은 짧은 거리를 가지므로 Fe 이온의 혼합원자가 상태보다는 산소공위의 생성이 용이하여 $CaB_{1-x}B'_xO_{3-y}$계의 경우, 조성의 변화에 따른 비화학량론적 구조의 변화에 대한 모델화합물로서 이용된다.

$CaFeO_{2.50}$계는[1] 이상적인 페롭스카이트 산화물에서 산소이온이 이탈하여 산소공위는 (0 *k* 0) 평면마다 [1 0 1] 방향을 따라 배열하므로 산소 팔면체층과 사면체 층이 b-축을 따라 번갈아 나타나는 브라운밀러릿(brownmillerite) 구조를 가진다. 공간군(space group)은 *Pcmn*이며 Fe^{3+} 이온의 자기스핀은 c-축을 따라 배향하는 G-형 자기구조(magnetic structure)를 나타낸다. Battle 등은[2] $CaFeO_{2.50}$계를 가열과 냉각하면서 자화율을 측정하였을 때 두 자화율값들에서 차이가 존재함을 관측하였는데 그에 대한 설명으로 냉각시 자기스핀과 국부결정장(local crystal field)간의 Dzyaloshinsky-Moriya 상호작용에 의해 c-축방향으로 배열되었던 자기스핀들이 a-축 방향으로 기울어짐(canting)에 의한 것으로 제안하였다. 이러한 자기스핀의 재배향(reorientation)은 오르토페라이트(orthoferrite) 산화물에서도 관측되는데[3] 이것은 히토류 금속이온이 저온에서 자기질서화를 진행하여 Fe 이온의 자기 스핀에 자기이방성(magnetic anisotropy)을 나타내기 때문이다.

본 연구실에서는 $CaAl_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의[4,5] 연구를 통해 구조와 양이온들의 분포를 규명하고 *x*값의 변화에 따른 스핀의 재배향에 관한 연구를 수행한 바 있다. $CaAl_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 모든 조성의 구조는 브라운밀러릿이고 이온반경이 작은 Al^{3+} 이온은 사면체를 선호하지만 *x*값이 감소함에 따라 그 선호도는 감소한다. 또한 *x*값이 변화할 때 공간군의 변화를 나타내는데 $x=0.50\sim0.33$의 조성은 높은 대칭성을 가지는 *Ibm2*의 공간군을 나타낸다. 조성이 $x=0.67\sim1.00$인 고용체의 경우 공간군은 *Pcmn*이며 자기전이 온도이상에서부터 냉각하면서 자기측정을 수행할 때, $x=0.50$ 이하의 조성과는 다르게, 열적 자기 히스테리시스(thermal magnetic hysteresis)를 나타낸다.

본 연구는 $CaAl_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 연속적인 연구로서 Al^{3+} 이온을 Ga^{3+} 이온으로 대신한 $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 연구를 수행함으로서 두 양이온간의 이온반경의 차이와 *x*값의 변화에 따른 전기, 자기적 성질에 관한 연구를 수행하고자 한다. 고용체를 제조하고 X-선 회절분석, Mohr염 적정 및 Mössbauer 분광분석을 수행하여 격자내에서의 Fe 이온의 산화상태, 배위상태, 공유 결합성 및 Ga^{3+}와 Fe 이온들의 분포를 규명한다. 전기전도도를 측정하여 Fe 이온의 치환에 따른 전기전도 메카니즘을 규명하고 자기측정을 수행하여 Fe 이온의 스핀상태와 열적 자기 히스테리시스를 논의하고자 한다.

실 험

$CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 $x=0.00$, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00에 해당하는 고용체를 제조하기 위해 출발물질로서 $CaCO_3$(Sigma Chemical Co., 99.99%), Ga_2O_3 Aldrich Chemical Company Inc., 99.999%) 및 Fe_2O_3 (Rare Metallic Co. Ltd, 99.9%)를 사용하였다. 각 고용체의 화학량론적 조성에 따라 출발물질들을 정확히 평량한 후 알콜을 이용하여 섞고(mixing), 800 ℃에서 소하(calcination)하였다. 최적의 고용체 합성조건을 결정하기 위해 각각 1 g을 취하여 1000~1400 ℃의 온도구간에서 50 ℃ 간격으로 32시간 동안 고상반응(solid state reaction)을 진행시켰다. 얻어진 분말에 대해 X-선 회절분석을 수행하여 고용체 형성을 조사하였다. $x=0.00$의 조성의 고용체는 합성할 수 없었지만 다른 조성의 고용체의 최적의 고용체 합성조건은 대기압하에서 1150 ℃임을 알 수 있었다. 균일한 조성의 고용체를 합성하기 위하여 X-선 회절분석으로 고용체 형성을 확인하면서 혼합과 갈기(mixing and grinding) 및 위의 조건에서 소결을 반복하면서 단일상 고용체를 합성하였다. 전기전도

도 측정용 펠렛(pellet) 시료는 위에서 얻은 분말시료를 3시간 이상 잘 갈고 약 1.5 g을 취하여 2.5 ton/cm^{2}의 압력으로 3분간 압축한 후 분말시료와 같은 조건에서 열처리하여 제조하였다.

시료의 결정 구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였으며, 사용된 기종은 PHILIPS pw 1710 Diffractometer이고 파장은 1.5406 Å인 CuK_α 선이다. $x=1.00$의 조성의 밀러지수(Miller index)는 JCPDS 목록을 참조하였고 $x=0.25$, 0.50 및 0.75의 조성은 결정계를 가정한 후 격자상수를 예상하여 밀러지수를 부과하였다. 실측치인 d_{obs}값과 밀러지수로부터 최소자승법(least square method)을 이용하여 정확한 격자상수, 격자부피를 구하였다. 고용체내 Fe 이온의 혼합원자가 상태를 규명하고자 화학분석으로서 Mohr염 적정을 수행하였다. 과량의 Mohr 염을 1/3 부피 대 부피 퍼센트 염산용액에 넣고 시료를 가한 후 가열하여 녹이고 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ 용액으로 적정하였다. 실험 결과는 ±0.03의 오차를 가지며 높은 재현성을 나타내는데 Fe^{4+} 이온은 고용체내에 존재하지 않음을 알 수 있었다.

Mössbauer 분광분석은 Fe 이온의 산화상태의 확인, 배위상태, 공유결합성 및 자기적 성질을 예측할 수 있게 한다. 광원은 Rh 금속에 확산시킨 ^{57}Co 동위원소이며 검출기는 1기압의 Kr을 포함하는 비례계수기로 측정온도는 상온이다. Mössbauer 스펙트럼의 피-크들을 Lorentzian 곡선으로 적합화(fitting)하고 α-Fe의 스펙트럼으로 보정한 후 정확한 이성질체 이동(isomer shift), 사중극자 갈라짐(quadrupole splitting) 및 초미세 자기장(hyperfine field)의 Mössbauer 파라미터(parameters)들을 결정하였다.

전기전도도는 4 탐침 직류법(four probe D.C technique)을 이용하여 −100~500 ℃의 온도영역과 대기압하에서 측정하였다. 사용된 시료는 2.5 ton/cm^{2}으로 압력으로 성형된 펠렛시료를 분말시료의 합성과 같은 조건에서 열처리한 것이다. Laplume 식을 이용하여 계산된 전기전도도를 Arrhenius 도시하고 그 기울기로부터 활성화 에너지를 구하여 전기 전도 메카니즘을 제안한다.

자기 측정은 상온 이상의 경우 Faraday 저울을 이용하고 상온 이하의 경우는 SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)를 이용하였다. 열적 자기 히스테리시스(thermal magnetic hysteresis)를 확인하고자 측정 온도구간에서 가열과 냉각시 자화율을 측정하였으며 Curie 상수(Curie constant), 상자성 Curie 온도(paramagnetic Curie temperature) 및 유효 자기모멘트(effective magnetic moment)을 구하였다.

결과 및 고찰

$CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 $x=0.00$의 조성에 해당하는 고용체는 합성할 수 없었다. $x=0.25$, 0.50, 0.75 및 1.00의 조성에 해당하는 고용체의 X-선 회절분석 스펙트라를 분석할 때 피-크들의 d_{obs}값은 $x=0.50$~1.00의 조성에서 x값이 변화함에 따라 완만한 변화를 보이는 반면 $x=0.25$의 조성에서는 급격히 변화한다. 또한 $x=0.25$의 조성에서 존재하는 d_{obs}값이 3.213 Å와 2.964 Å인 피-크들은 $x=0.50$~1.00에서는 존재하지 않는다. 이 피-크들은 $x=0.25$에서 Ga이온들의 질서화(ordering)에 기인하는 것으로 해석된다.

X-선 회절분석 결과는 *Table* 1에서 보는 바와 같이 모든 조성에서 결정계는 사방정계이다. 그러나 $x=0.25$의 조성의 단위세포(unit cell)은 다른 조성과는 다르게 2배의 격자상수를 갖는데 이는 치환된

Table 1. Lattice parameters, lattice volume, reduced lattice volume, andcrystal system for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system

x	Lattice parameters (Å)			Lattice volume (Å^3)	Reduced lattice volume (Å^3)	Crystal system
	a	b	c			
0.25	5.596	14.702	10.761	885.33	442.67	orthorhombic
0.50	5.610	14.744	5.405	447.07	447.07	orthorhombic
0.75	5.603	14.746	5.415	447.40	447.40	orthorhombic
1.00	5.596	14.751	5.421	447.49	447.49	orthorhombic

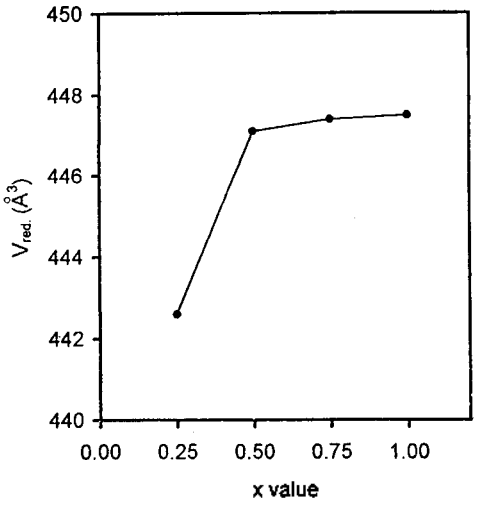

Fig. 1. Plot of reduced lattice volume (V_{red}) versus x for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system.

Ga이온의 c축을 따른 장거리 질서화에 의한 것으로 해석될 수 있다. $x=1.00$의 고용체의 격자상수는 $a=5.596$ Å, $b=14.751$ Å, $c=5.421$ Å으로 JCPDS 목록의 $a=5.598$ Å, $b=14.754$ Å, $c=5.427$ Å와 잘 일치한다. $x=1.00$의 고용체의 구조는 브라운밀러릿으로 b-축을 따라 팔면체 층과 사면체 층이 번갈아 배열한다. 모든 조성에서 Mohr염 분석 결과 Fe^{4+} 이온이 존재하지 않고, 산소공위의 양은 0.50으로 일정하며, Ga^{3+} 이온의 이온반경(CN=6, $r=76$ pm)과 Fe^{3+} 이온의 이온반경(CN=6, $r=78.5$ pm)의 유사성 및 *Table* 1의 격자상수를 고려할 때 모든 조성에서도 브라운밀러릿 구조를 유지할 것으로 판단된다.

환산 격자부피는 다른 차원(dimension)의 단위세포를 갖는 조성들의 격자부피를 비교하기 위한 것으로 본 계에서는 $x=0.25$의 조성을 $\sqrt{2}a_p\times 4a_p\times\sqrt{2}a_p$의 단위세포로 환산하여 계산하였으며 *Fig.* 1에서 보는 바와 같다. $x=0.25$에서는 급격히 감소하고 $x=0.50\sim1.00$의 조성범위에서는 직선성은 가지며 증가한다. 이 직선적인 증가는 이온반경이 큰 Fe^{3+} 이온이 이온반경이 작은 Ga^{3+} 이온을 치환함에 의한 효과이며 Vegard 법칙을 만족하는 것으로부터 고용체 형성을 재확인 할 수 있다.[6]

$CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 Mössbauer 스펙트라는 *Fig.* 2에서 보는 바와 같으며 Lorentzian 곡선으로 적합화(fitting)한 결과를 *Table* 2에 수록하였다. $x=0.25$의

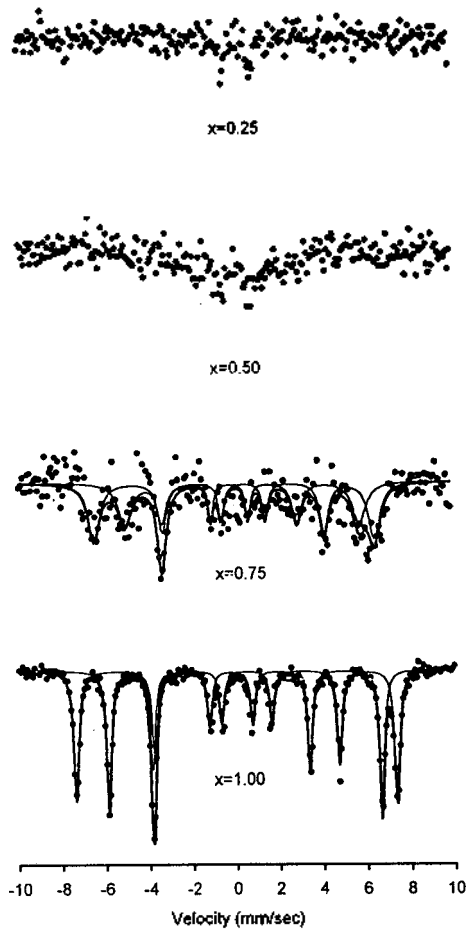

Fig. 2. Mössbauer spectra of the the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system.

조성은 피-크의 세기가 매우 작아 확연히 볼 수는 없지만 중앙에 두 개의 피-크가 존재하므로 상온에서 상자성 물질에 해당되며 $x=0.50$은 중앙에 여러 개의 피-크들이 겹쳐(superposition)진 형태로서 상온에서 초상자성(superparamagnetism)을 나타낸다. $x=0.75$과 $x=1.00$는 11개의 피-크로 구성된 스펙트라로서 자기스핀(magnetic spin)이 질서화된 것을 볼 수 있다.

$x=0.50$의 고용체는 큰 반자성 이온의 농도로 상자성인 Fe 이온간의 상호작용의 세기는 감소하여 열적 에너지에 의해 부분적으로 소멸하므로 넓은 범위의 크기(size)를 갖는 초상자성 뭉치(superparamagnetic cluster)가 형성된다. 이 뭉치들의 스핀 완화시간(spin relaxation time)은 넓은 범위를 가지

Table 2. Mössbauer parameters for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system

x	Oxidation state of Fe (site)	δ (mm/sec)	ΔE_q (mm/sec)	Hn (T)	Γ (mm/sec)
0.75	Fe^{3+}(Oh)	0.324	−0.431	40.2	0.633
	Fe^{4+}(Td)	0.183	0.584	33.6	0.743
1.00	Fe^{3+}(Oh)	0.336	−0.48	45.6	0.289
	Fe^{3+}(Td)	0.176	0.643	38.8	0.261

δ: isomer shift, ΔE_q: quadrupole splitting, Hn: hyperfine field, Γ: peak width.

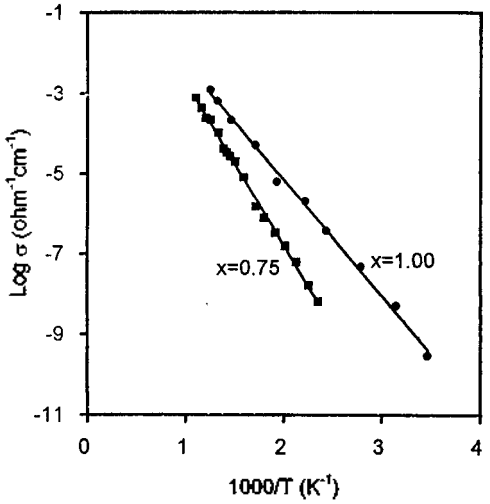

Fig. 3. Plots of log electrical conductivity (σ) versus 1000/T for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system.

므로 서로 다른 초미세자기장을 가지는 피크들과 상자성의 사중극자 분열에 의한 피-크들의 겹침에 의한 스펙트럼을 나타낸다.

x=0.75에 해당하는 고용체는 팔면체 층과 산소 사면체 층이 교대로 나타나는 브라운밀러릿 구조인데 0.324 mm/sec의 이성질체 이동값과 40.2 T의 초미세 자기장은 팔면체에 존재하는 Fe^{3+} 이온이 구조내에서 부격자 자기화(sublattice magnetization)로 인한 내부자기장으로 Zeeman 효과를 나타낸 것이다. 0.183 mm/sec의 이성질체 이동과 33.6 T의 초미세 자기장은 사면체에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 부격자 자기화에 의한 피-크이다. 팔면체와 사면체의 Fe^{3+} 이온의 농도비는 1 : 0.86이고 브라운밀러릿 구조를 유지하는 것을 고려할 때 Fe^{3+} 이온(78.5 pm)보다 이온 반경(76 pm)이 작은 Ga^{3+} 이온은 사면체 자리를 선호함을 알 수 있고 각 피-크의 면적으로부터 $Ca(Ga_{0.10}{}^{3+}Fe_{0.40}{}^{3+})_{Oh}(Ga_{0.15}{}^{3+}Fe_{0.35}{}^{3+})_{Td}O_{2.50}$의 비화학량론적 구조식을 표현할 수 있다.

x=1.00인 $CaFeO_{2.50}$에서 0.336 mm/sec의 이성질체 이동값과 45.6 T의 초미세 자기장은 팔면체 자리에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 피-크이며, 0.176 mm/sec의 이성질체 이동 값과 38.8 T의 초미세 자기장은 사면체에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 부격자 자기화에 의한 피-크이다. x=1.00의 이성질체 이동은 Gibb(δ(Fe^{3+}(Oh))=0.34 mm/sec, δ(Fe^{3+}(Td))=0.17 mm/sec)[7]의 $CaFeO_{2.50}$계에 관한 연구결과 및 Rodriguez 등의[8] $CaMn_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 x=0.50의 조성에 대한 이성질체 이동(δ(Fe^{3+}(Oh))=0.326 mm/sec, δ(Fe^{3+}(Td))=0.192 mm/sec)을 비교할 때 합당하다. Fe^{3+}(Oh)와 Fe^{3+}(Td)의 상대적인 존재비는 피-크의 면적을 비교함으로서 1 : 1임을 알 수 있으므로 브라운밀러릿 구조를 확인할 수 있고 비화학량론적 구조식은 $Ca(Fe_{0.50}{}^{3+})_{Oh}(Fe_{0.50}{}^{3+})_{Td}O_{2.50}$으로 표현할 수 있다.

주어진 조성에서 Fe^{3+}(Oh)과 Fe^{3+}(Td) 이온의 이성질체 이동을 비교할 때 배위수가 감소함에 따라 틈새의 크기는 작아지고 Fe^{3+}-O^{2-}의 결합거리는 감소되므로 공유결합성을 증가하여 이성질체 이동은 작아짐을 알 수 있다. 초미세 자기장은 이웃한 양이온의 d 전자들 사이에 산소를 매개로한 초교환 상호작용(Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+})에 기인한다. 사면체의 경우는 상호작용의 수가 4인 반면 팔면체는 6이므로 사면체의 경우가 작은 초미세 자기장 값을 나타낸다.

x=0.75와 1.00의 조성을 비교할 때 초미세 자기장은 x값이 증가함에 따라 증가하는데 이것은 상자성 이온인 Fe^{3+} 이온을 반자성 이온인 Ga^{3+} 이온이 치환함에 따라 Fe 이온간의 초교환 상호작용이 증가하기 때문이다. 피-크 나비(peak width)는 x=0.75가 x=1.00보다 증가된 값은 나타내는데 이것은 Fe^{3+} 이온과 Ga^{3+} 이온의 무질서한 분포에 의해 이성질체 이동, 사중극자 분열 및 초미세 자기장이 다른 Fe^{3+} 이온의 피-크들의 중첩에 의한 것이다.

온도변화에 따른 전기전도도의 변화를 log σ versus 1000/T로서 *Fig.* 3에 도시하였고 기울기로부터

Table 3. Activation energy of the electrical conductivity for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system

x	Activation energy (eV)	0.75	0.84	1.00	0.71

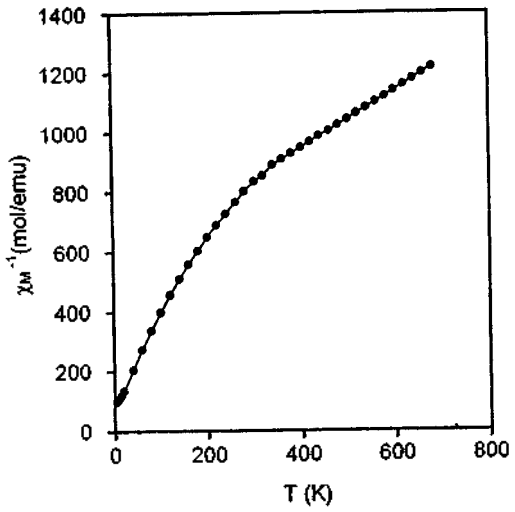

Fig. 4. Plot of inverse magnetic susceptibility (χ_M^{-1}) versus T for the $CaGa_{0.75}Fe_{0.25}O_{2.50}$ system.

구한 활성화 에너지를 *Table* 3에 수록하였다. $x=0.00$의 조성의 전기전도도는 실험 온도구간에서 측정할 수 없었으며 $x=0.25$과 0.50의 조성의 전기전도도는 크게 산란되어 그림에는 도시하지 않았다. 시료의 색을 비교할 때 $x=0.00$은 흰색이며 x값이 증가함에 따라 황색으로 변화하고 $x=1.00$의 경우는 진한 황색을 나타내는데 이것은 전기전도도가 x값이 증가함에 따라 증가한다는 것을 의미한다. $x=0.75$과 1.00는 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하므로 반도성 전기전도도를 나타낸다.

일반적으로 페롭스카이트 산화물(ABO_3)의 전기전도도는[9] B 자리 이온의 e_g 대칭성(symmetry)을 갖는 d 궤도함수간의 이웃한 산소 이온의 p_π 궤도함수를 매개로한 상호작용에 의해 형성된 σ^*(4)전도띠(conduction band)의 나비의 크기로서 설명한다. B 자리에서 상자성 이온이 반자성 이온을 부분적으로 치환하면 σ^*(4) 띠의 나비는 증가하여 전기전도도는 증가하고 활성화 에너지는 감소한다. $LaRu_{1-x}Ga_xO_3$와 $SrRu_{1-x}Ti_xO_3$계의 경우[10] 상자성인 Ru 이온을 반자성인 Ga^{3+} 또는 Ti^{4+} 이온으로 치환할 때 위의

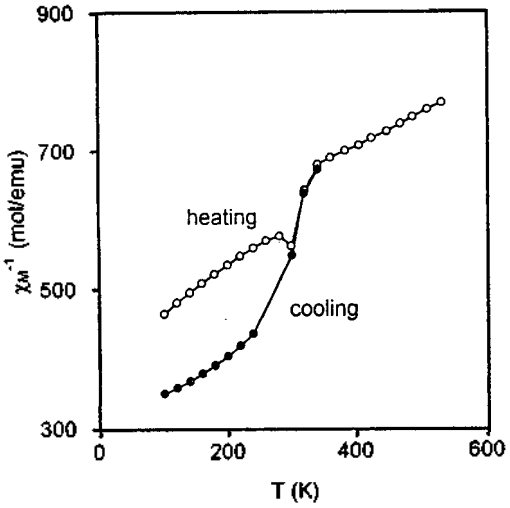

Fig. 5. Plots of inverse magnetic susceptibility (χ_M^{-1}) versus T for the $CaGa_{0.50}Fe_{0.50}O_{2.50}$ system.

현상을 볼 수 있다. *Fig.* 3과 *Table* 3에서 보는 바와 같이 $x=0.75$와 1.00의 조성의 전기전도도와 활성화 에너지를 비교할 때 위의 논의가 적용됨을 알 수 있다. 위의 논의에 따르면 $x=0.25$과 0.50에서 전기전도도는 매우 작을 것으로 기대되는데 전기전도도의 큰 산란은 전기전도도의 감소에 의해 측정기기의 허용범위에 근접하기 때문인 것으로 생각된다.

온도변화에 따른 자화율의 변화를 *Fig.* 4~6에 도시하였고 Curie-Weiss 법칙을 적용하여 자기 파라미터와 유효 자기모멘트를 구하였으며 *Table* 4에 수록하였다. 음의 값을 갖는 상자성 Curie 온도로부터 Néel 온도 이하에서 Fe^{3+} 이온들은 반강자성 상호작용을 하는 것을 알 수 있다. 유효 자기모멘트는 Fe^{3+} 이온을 높은 스핀 상태로 가정하고 스핀만의 값(spin-only value)으로부터 구한 이론적 유효 자기모멘트와 비교할 때 미소하게 작지만 Fe^{3+} 이온은 높은 스핀 상태임을 알 수 있다. $x=0.25$의 조성의 Néel 온도를 확인할 수 없는데 이것은 여과한계(percolation limit) 이하의 조성에 해당되기 때문으로 생각된다. Néel 온도는 x값이 증가함에 따라 증가하며 이것은 Mössbauer 분광분석 결과와 잘 일치한다.

$x=0.50$와 1.00의 고용체를 가열과 냉각하면서 측정한 자화율은 Néel 온도 이하에서 차이를 나타낸다. 이 차이는 frustration에 의한 스핀유리(spin glass)에

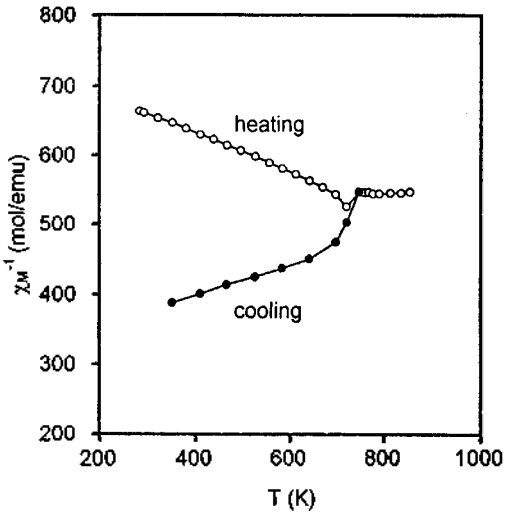

Fig. 6. Plots of inverse magnetic susceptibility (χ_M^{-1}) versus T for the $CaFeO_{2.50}$ system.

기인한 것으로는 판단할 수는 없는데 이것은 과량의 상자성 이온인 Fe 이온의 농도에 기인한다. 높은 스핀의 Fe^{3+} 이온은 ^6S 상태이므로 국부적 결정장(local crystal field)에 민감하며 스핀의 재배향(reorientation)이 쉽다. 위의 현상은 오토페라이트 화합물에서도 관측되는데 $ErFeO_3$의 경우, 저온에서 Er^{3+} 이온들이 자기질서화(magnetic ordering)하여 Fe 이온의 스핀에 자기이방성(magnetic anisotropy)을 나타내므로 스핀 재배향이 일어난다. 본 연구실에서는[4] $CaAl_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 연구에서 냉각하면서 자화율을 측정할 때 $x=0.67\sim1.00$의 조성에서 열적 자기히스테리시스가 나타남을 관측하고 공간군(space group)의 전이(transition)와 Dzyaloshinsky-Moriya 상호작용으로서 설명하였다. *Pcmn*의 공간군을 가지는 $x=0.67\sim1.00$의 조성에서 스핀의 재배향은 가능하지만 $x=0.50$과 0.33 조성은 높은 대칭성의 *Ibm2*의 공간군을 가지므로 스핀 재배향은 일어나지 않는다.

$CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 X-선 회절분석 스펙트라를 볼 때 $h+l=2n+1$의 조건을 만족하는 피-크들이 $x=0.25\sim1.00$의 조성에서 관측되므로 이 조성들의 공간군은 *Pcmn*이다.[4,5] 이것은 $CaAl_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계와는 다른 현상으로 Al^{3+} 이온의 이온반경(CN=6, $r=$ 67.57 pm)보다는 Ga^{3+} 이온의 이온반경(CN=6, $r=$ 76 pm)이 Fe^{3+} 이온의 이온반경(CN=6, $r=78.5$ pm)과 유사하기 때문에 $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$계의 $x=0.25\sim1.00$의 조성에서 공간군의 전이는 나타나지 않았고 냉각시 히스테리시를 관측할 수 있다고 판단된다. 그러나 $x=0.25$의 조성에서 히스테리시스를 관측할 수 없는 것은 Néel 온도가 실험 온도구간 이하이기 때문이다.

Table 4. Magnetic susceptibility parameters and effective magnetic moment for the $CaGa_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ system

x	C	θ_p	μ_{eff} (B.M.)
0.25	0.53	−412	2.05
0.50	1.99	−720	3.99

본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호 92-25-00-02)의 지원에 의한 결과이므로 과학재단 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Nixon, S. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 330.
2. Battle, P. D.; Bollen, S. K.; Gibb, T. C.; Matsuo, M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *90*, 42.
3.
4. Kim, G. Y.; Roh, K. S.; Yo, C. H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1995**, submitted.
5. Geller, S.; Grant, R. W.; Fullmer, I. D. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 793.
6. Lee, S. J. Ph. D. Thesis, Yonsei University, 1992.
7. Gibb. T. C.; Matsuo, M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 485.
8. Rodriguez, J.; Fontcuberta, J.; Longworth, G. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 57.
9. Hombo, J.; Matsumoto, Y.; Kawano, T. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 138.
10. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W.; Studer, F. *J. Solid State Chem.* **1989**, *78*, 281.