

마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 구조에 대한 연구 II

- 격자에너지 계산과 결정구조 해석 -

신 형 섭

가야대학교 공학부

(1998년 8월 14일 접수)

An Study on the Structure of Maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) II

- Lattice Energy Computation and Crystal Structure Analysis -

Hyung-Sup Shin

School of Engineering, Kaya University

(Received August 14, 1998)

요 약

입방정계(공간군 $P4_332$) 및 정방정계(공간군 $P4_22_12$)로 정산된 침상 마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 구조로부터 격자에너지, 이온 사이의 거리, 이온의 위치에너지를 계산하여 결정구조와 구조적 안정성을 연구하였다. 정방정계 마게마이트 구조는 격자에너지가 $-143.10 \text{ eV/molecule}$ 으로 입방정계 구조보다 낮고 안정했다. 그리고 입방정계 구조(공간군 $P4_332$) 정산에서 4b 자리에 같이 위치하였던 산소 6배위 철과 양이온 빈자리가 규칙 배열하는 에너지는 $-0.95 \text{ eV/molecule}$ 이었으며, 그 자리의 철은 이온 사이의 거리가 매우 크고 불안정하였다.

ABSTRACT

Crystal structure and structural stability of needle-shaped maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) have been studied by the computation and estimation of lattice energies, interionic distances and site potentials. The refined structures analyzed with cubic system(space group $P4_332$) and tetragonal system(space group $P4_22_12$) were used for these computations. The lattice energy of tetragonal system is $-143.10 \text{ eV/molecule}$. The maghemite structure with tetragonal system is more stable than that with cubic system. The ordering energy of the Fe and cation vacancy within the octahedral site, the 4b site of the structure with cubic system(space group $P4_332$), is $-0.95 \text{ eV/molecule}$, but this Fe has larger interionic distance and is very unstable.

Key words : Maghemite, Lattice energy, Interionic distance, Site potential

1. 서 론

마게마이트(maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 결정구조는 결정자의 크기에 크게 의존하는데, 200 \AA 이하에서는 모든 양이온 자리에서 철과 빈자리가 혼합되어 있는 공간군 $Fd\bar{3}m$ 의 입방정계, $300\sim 1500 \text{ \AA}$ 에서는 특정 산소 6배위 자리에서 철과 빈자리가 혼합되어 위치하는 공간군 $P4_22_12$ 의 입방정계, 2000 \AA 이상에서는 철과 빈자리의 위치가 완전히 구분되어 규칙 배열하는 공간군 $P4_22_12$ 의 정방정계 결정구조를 갖는다고 일반적으로 보고되어 있다.^{1,3)} 그러나 본 연구자는 결정자의 크기가 350 \AA 인 침상 입자에 대한 X-선 회절분석에서 마게마이트는 입방정계(공간군 $P4_332$)가 아닌 정방정계(공간군 $P4_22_12$)에 가까운 결정

구조를 갖고 있다는 다른 결과를 얻었다.⁴⁾ 따라서 마게마이트의 결정구조를 보다 명확히 결정하기 위하여 에너지 측면에서도 구조를 검토할 필요가 있다.

산화물의 격자에너지는 이온들 사이의 위치에너지의 총합으로 나타낼 수 있다. 그러나 수렴된 격자에너지를 얻기 위해서는 무한영역에 포함된 수많은 이온들을 계산 대상으로 하여야 하기 때문에, 일부 이온에 가중치를 적용하고 작은 계산영역에서 수렴값을 얻는 방법이 많이 연구되어 있으며,^{5,7)} 본 연구자도 실격자에 중심영역과 계산영역을 설정하는 방법으로 격자에너지를 간단하게 계산하는 방법을 연구하였다.⁸⁾ 마게마이트의 X-선 회절분석에서 얻은 결정구조는 측정 및 분석 조건에서 안정된 형태의 구조이며, 그 결정구조로부터 앞의 방법

을 이용하여 격자에너지 및 이온의 위치에너지 등을 계산하여 비교한다면 보다 안정한 결정구조를 결정할 수 있을 것이다.

자기기록 재료로 주로 이용되는 마게마이트는 준안정상이며 250~650°C에서 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 전이하기 때문에 전이에 대한 안정성이 매우 중요하다.^{9,10} 마게마이트의 전이에 대한 안정성을 증진시키기 위해서는 입자의 크기와 형태를 조절하거나 다른 이온들을 치환한다^{10,12} 따라서 마게마이트의 안정성 및 헤마타이트로의 전이에 대한 연구를 위해서는 이온의 위치나 배열 등의 결정구조에 대한 자료가 중요하다. 그러나 기존의 보고는 결정계 및 공간군 등의 기본 구조에 대한 사항이거나 입방정계 또는 정방정계 결정구조의 1/3로부터 분석된 결과²이기 때문에, 정산된 마게마이트의 결정구조로부터 이온 사이의 거리 및 이온 배열 등을 면밀하게 분석한다면 매우 유용한 자료가 될 것이다.

본 연구에서는 침상 마게마이트의 분말 X-선 회절무늬에 대해 Rietveld분석¹³을 하여 얻은 입방정계(공간군 P4₃32) 및 정방정계(공간군 P4₃2₁2) 결정구조로부터 각 결정계의 격자에너지를 평가하였으며, 타당한 결정계 및 결정구조를 결정했다. 그리고 이온 사이의 거리와 위치에너지, 이온의 변위 및 배열 등의 기본 구조자료를 분석하여 마게마이트의 세부 결정구조와 구조적 안정성을 연구하였다.

2. 실험 및 계산방법

마게마이트 침상분말(장축 0.4 μm , 축비 7~8)의 X-선 회절무늬를 Rietveld법¹³으로 분석하여 입방정계(공간군 P4₃32) 및 정방정계(공간군 P4₃2₁2)로 정산된 결

정구조를 얻었으며,⁴ 격자정수와 이온 위치로부터 이온 사이의 거리를 계산하였다.

산화물에서 이온들 사이의 위치에너지 U_{ij} 는 다음과 같이 장주기 위치에너지 Coulomb항과 단주기 위치에너지 Born-Mayer항의 합이며, 격자에너지 U 는 이온들 사이의 위치에너지의 합의 1/2이다.^{5,6}

$$U_{ij} = (q_i q_j) / r_{ij} + A_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (i \neq j) \quad \text{Eq. 1}$$

$$U = 1/2 \sum_i \sum_j U_{ij} \quad (i \neq j) \quad \text{Eq. 2}$$

여기에서 q_i 와 q_j 는 이온의 전하, r_{ij} 는 이온 사이의 거리, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} 등은 단주기 위치에너지 상수이다. 산화물의 격자에너지를 계산하는 과정에서 필요한 자료는 이온들의 전하량, 이온사이의 거리, 양이온과 산소이온 사이의 위치에너지 상수($A_{c.o.}$, $\rho_{c.o.}$), 산소이온과 산소이온 사이의 위치에너지 상수($A_{o.o.}$, $\rho_{o.o.}$, $C_{o.o.}$) 등이다.

본 연구에서는 Eq. 1, Eq. 2와 Table 1에 나타난 단주기 위치에너지 상수¹⁴를 이용하여, 계산영역의 크기, 즉 결정자의 크기에 따른 격자에너지를 계산하였다. 한편 Eq. 2를 이용하여 수렴된 격자에너지를 얻기 위해서는 매우 넓은 계산영역이 필요하다. 따라서 수렴된 격자에너지를, 실격자 내에 일정한 중심영역(A)과 중심영역을 포함하는 계산영역(B)을 설정하고, 계산영역 내의 모든 이온과 중심영역에 포함된 이온들 사이의 위치에너지를 계산하여 합산하는 방법으로 계산하였다.⁸ 그 계산개념은 다음과 같으며, 계산과정에서 중심영역은 25 Å, 계산영역은 175 Å으로 설정하였다.

$$U = 1/2 \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} U_{ij} \quad (i \neq j) \quad \text{Eq.3}$$

그리고 이온의 위치에너지의 합이 결국 격자에너지이기

Table 1. Short Range Potential Parameters Used in the Lattice Energy Computation¹¹⁾

Interactions	Charges	A(eV)	$\rho(\text{\AA})$	C(eV \AA^{-6})	Method
Fe(oct.)- O	3	1102.4	0.3300		em.*
Fe(tet.)- O	3	976.6	0.3300		em.
O - O	-2	22764.3	0.1490	27.88	em.

* em. : empirical method

Table 2. Lattice Parameters⁴⁾ and Energies of Maghemite

Crystal systems (space group)	Lattice para.(\AA)		R-factors ⁴⁾		Lattice energies (eV/molecule)
	a	c	R_{wp}	R_1	
Cubic(P4 ₃ 32)	8.3457		0.088	0.026	-142.15
Tetragonal(P4 ₃ 2 ₁ 2)	8.3460	25.034	0.079	0.020	-143.10

* $R_{wp} = [\sum w(Y_{obs} - Y_{cal})^2 / \sum w(Y_{obs})^2]^{1/2}$, $R_1 = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$

때문에, 이온의 위치에너지를 다음 식으로 계산하였다.

$$U_{i \in A} = 1/2 \sum_{j \in B} U_{ij} \quad (i \neq j) \quad \text{Eq.4}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 격자에너지

마게마이트의 입방정계(공간군 $P4_332$)와 정방정계(공간군 $P4_32_12$) 구조로부터 계산된 격자에너지를 격자정수 및 Rietveld 정산 R값과 함께 Table 2에 나타내었다. 정방정계 구조로부터 계산된 격자에너지는 -143.10 eV/molecule이었으며, 격자에너지와 정산 R값 모두 입방정계보다 더 낮았다. 따라서 본 연구의 결정자 크기 350 Å인 침상 마게마이트가 기보고¹³⁾와 달리 정방정계 결정구조를 갖고 있으며, 정방정계 결정구조를 갖고 있을 때 더 안정함이 구조는 물론 에너지적으로도 확인되었다. 그리고 입방정계와 정방정계 구조에서 계산된 격자에너지의 차, 즉 입방정계 구조에서 4b 자리에 같이 위치하는 것으로 분석되었던 산소 6배위 철과 빈자리의 규칙배열에 따른 에너지 감소는 0.95 eV/molecule이었다. 한편 입방정계 구조에서의 격자에너지를 Greaves는 -6,880 KJ/mole(-174.94 eV/molecule)로 보고(정방정계 구조의 1/3로 연구되었기 때문에 실제로는 입방정계에 대한 결과임)하였으나,²⁾ 그는 단주기항인 Born-Mayer항을 고려하지 않고 장주기항인 Coulomb항만으로 격자에너지를 계산하였다. 그런데 산화물에서는 단주기항의 격자에너지에 대한 기여가 약 20%이며 에너지 증가로 작용하기 때문에, 그의 결과로부터 단주기항을 고려한 격자에너지를 환산하면 -140 eV/molecule 정도의 값이 되며, 본 연구의 결과와 유사하였다.

마게마이트의 안정성을 평가하기 위하여, 결정자 크기에 따른 격자에너지를 정방정계 결정구조를 이용하여 계산하여(Eq. 2의 방법) Fig. 1에 나타냈다. 격자에너지는 결정자 크기 100 Å까지 크게 감소하였으나, 그 이상에서는 거의 안정되었으며, 결정자 크기를 175 Å로 하였을 때는 격자에너지의 크기가 수렴 격자에너지 값의 99%였다. 따라서 본 연구의 침상 마게마이트는 결정자 크기가 350 Å으로 그보다 훨씬 크기 때문에 비교적 안정할 것으로 판단되었다. 한편 마게마이트의 결정자 크기가 300 Å 이상이 되면 특정 산소 6배위 자리에 철과 빈자리가 혼합되어 놓이는 입방정계 결정구조(공간군 $P4_332$)를 갖는다고 Haneda 등이 보고¹⁾하였으며, 많은 연구자에게 인용되고 있다. 그러나 Gillot 등은 결정자 크기 100 Å에서는 철과 빈자리가 부분 규칙 배열을 하며, 600 Å에서는 완전 규칙 배열을 하는 것으로 관찰하였다.¹¹⁾ Gillot 등의 연구와 결정자 크기가 달라 바로

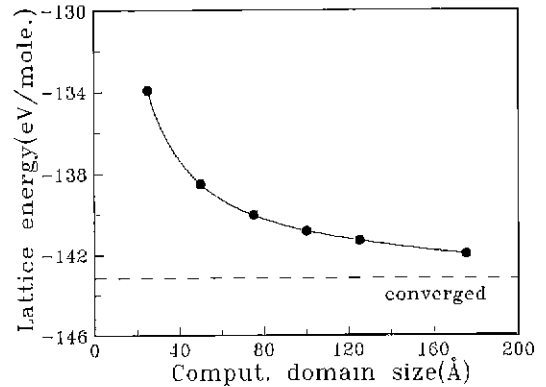


Fig. 1. Computed lattice energies for the various domain sizes of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_32_12$.

비교할 수는 없으나, 본 연구의 결과는 철과 빈자리가 완전히 규칙 배열하는 결정자의 크기가 기보고보다 더 작을 수 있음을 예시하였다.

3.2. 이온 사이의 거리

정방정계 마게마이트의 단위격자와 양이온 자리의 형태를 Fig. 2에 나타냈다. 마게마이트에는 3개의 산소

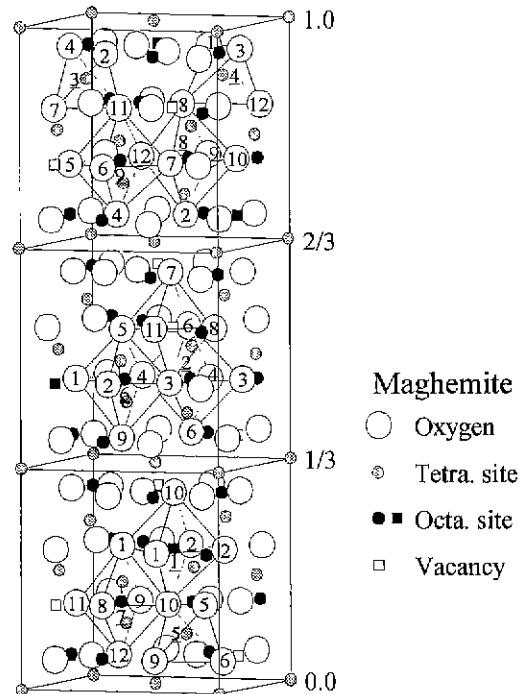


Fig. 2. Perspective illustration for the unit cell of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_32_12$.

4배위 자리(Fe3, Fe4, Fe5)와 7개의 산소 6배위 자리(Fe1, Fe2, Fe6, Fe7, Fe8, Fe9)가 있다. 그들의 산소 다면체에서 철-산소, 산소-산소, 양이온 빈자리의 크기 등을 계산하여 Table 3에 나타냈다. 결정구조의 기본 골격이 스피넬 구조인 마게마이트는 산소 4배위 및 6배위 철을 갖고 있으며, 산소는 철을 대략 4배위하고 있다. 그

리고 유효 이온 반경이 양이온을 4배위 하는 산소는 1.38 Å, 산소를 4배위 하는 철은 0.49 Å, 6배위 하는 철은 0.65 Å이다.¹⁵⁾ 따라서 철과 산소 사이의 거리는 산소 4배위 철이 1.87 Å, 산소 6배위 철이 2.03 Å이 된다. 한편 양이온-산소 다면체에서 산소와 산소 사이의 거리는 양이온의 크기에 크게 의존한다. 양이온이 크면 산소와

Table 3. Interionic Distances of the Tetragonal Maghemite Analyzed with Space Group P4₃2₁2 (unit : Å)

Fe1[VI]	Fe1-O1	2.175(×2)	O1-O1	3.189(×1)	O1-O10	2.904(×2)
	Fe1-O2	2.202(×2)	O1-O2	2.997(×2)		3.121(×2)
	Fe1-O10	2.157(×2)	O2-O2	3.189(×1)	O2-O10	2.989(×2)
	<Fe1-O>	2.178	<O-O>	3.078		3.267(×2)
Fe2[VI]	Fe2-O3	2.175(×2)	O3-O3	3.211(×1)	O3-O6	2.966(×2)
	Fe2-O4	2.009(×2)	O3-O4	2.810(×2)		3.020(×2)
	Fe2-O6	2.007(×2)	O4-O4	2.997(×1)	O4-O6	2.693(×2)
	<Fe2-O>	2.064	<O-O>	2.919		2.918(×2)
Fe3[IV]	Fe3-O2	1.784(×1)	O2-O4	3.090(×1)	O2-O7	2.974(×1)
	Fe3-O4	1.958(×1)	O2-O11	2.947(×1)	O4-O7	3.124(×1)
	Fe3-O7	1.800(×1)	O4-O11	3.090(×1)	O7-O11	2.898(×1)
	Fe3-O11	1.860(×1)	<O-O>	3.021		
<Fe3-O>	1.853					
Fe4[IV]	Fe4-O1	1.779(×1)	O1-O3	2.916(×1)	O1-O8	3.145(×1)
	Fe4-O3	1.798(×1)	O1-O12	3.033(×1)	O3-O8	3.132(×1)
	Fe4-O8	2.060(×1)	O3-O12	3.012(×1)	O8-O12	3.410(×1)
	Fe4-O12	1.971(×1)	<O-O>	3.108		
<Fe4-O>	1.902					
Fe5[IV]	Fe5-O5	1.872(×1)	O5-O6	3.069(×1)	O5-O9	3.004(×1)
	Fe5-O6	1.938(×1)	O5-O10	3.202(×1)	O6-O9	3.040(×1)
	Fe5-O9	1.742(×1)	O6-O10	3.173(×1)	O9-O10	3.047(×1)
	Fe5-O10	2.015(×1)	<O-O>	3.089		
<Fe5-O>	1.892					
Fe6[VI]	Fe6-O1	2.089(×1)	O1-O2	2.997(×1)	O1-O4	2.819(×1)
	Fe6-O2	2.003(×1)	O1-O5	2.775(×1)	O1-O9	2.922(×1)
	Fe6-O3	1.941(×1)	O2-O3	2.702(×1)	O2-O5	2.793(×1)
	Fe6-O4	1.979(×1)	O2-O9	2.995(×1)	O3-O4	2.810(×1)
	Fe6-O5	1.910(×1)	O3-O5	2.837(×1)	O3-O9	2.987(×1)
	Fe6-O9	2.213(×1)	O4-O5	2.742(×1)	O4-O9	2.944(×1)
	<Fe6-O>	2.023	<O-O>	2.860		
Fe7[VI]	Fe7-O1	2.125(×1)	O1-O8	2.936(×1)	O1-O9	2.922(×1)
	Fe7-O8	1.860(×1)	O1-O10	2.904(×1)	O1-O11	2.964(×1)
	Fe7-O9	2.075(×1)	O8-O10	2.892(×1)	O8-O11	2.724(×1)
	Fe7-O10	1.914(×1)	O8-O12	2.652(×1)	O9-O10	2.645(×1)
	Fe7-O11	1.970(×1)	O9-O11	2.763(×1)	O9-O12	2.899(×1)
	Fe7-O12	2.006(×1)	O10-O12	2.778(×1)	O11-O12	2.689(×1)
	<Fe7-O>	1.992	<O-O>	2.814		

Table 3. Continued

Fe8[VI]	Fe8-O2	2.167(×1)	O2-O7	2.998(×1)	O2-O9	2.995(×1)
	Fe8-O7	2.000(×1)	O2-O10	2.989(×1)	O2-O12	2.863(×1)
	Fe8-O8	2.041(×1)	O7-O8	2.849(×1)	O7-O10	3.059(×1)
	Fe8-O9	2.226(×1)	O7-O12	2.783(×1)	O8-O9	3.080(×1)
	Fe8-O10	1.935(×1)	O8-O10	2.975(×1)	O8-O12	2.652(×1)
	Fe8-O12	1.990(×1)	O9-O10	2.645(×1)	O9-O12	3.009(×1)
	<Fe7-O>	2.060	<O-O>	2.908		
Fe9[VI]	Fe9-O4	2.051(×1)	O4-O5	2.742(×1)	O4-O6	2.693(×1)
	Fe9-O5	2.154(×1)	O4-O7	2.986(×1)	O4-O12	2.974(×1)
	Fe9-O6	1.942(×1)	O5-O6	2.927(×1)	O5-O11	2.943(×1)
	Fe9-O7	2.096(×1)	O5-O12	3.039(×1)	O6-O7	2.931(×1)
	Fe9-O11	1.957(×1)	O6-O11	2.981(×1)	O7-O11	2.985(×1)
	Fe9-O12	2.075(×1)	O7-O12	2.783(×1)	O11-O12	2.689(×1)
	<Fe7-O>	2.046	<O-O>	2.889		
V _{Tc} [VI]	O3-O5	2.837(×1)	O3-O6	2.966(×1)	O3-O8	2.851(×1)
	O3-O11	3.006(×1)	O5-O6	2.927(×1)	O5-O7	2.989(×1)
	O5-O11	3.019(×1)	O6-O7	2.985(×1)	O6-O8	2.947(×1)
	O7-O8	2.849(×1)	O7-O11	2.985(×1)	O8-O11	2.724(×1)
	<center-O>	2.071	<O-O>	2.924		

*[]: coordination number, < >: average, (): # of interdistance

산소 사이가 벌어져 유효 이온반경으로 계산된 거리 2.76 Å 보다 훨씬 큰 값을 갖게 되는데, 3가 철의 산소 4배위 다면체에서는 3.16 Å, 6배위 다면체에서는 2.84 Å 정도가 된다.¹⁶⁾

산소를 4배위하고 있는 Fe3, Fe4, Fe5와 6배위하고 있는 Fe6, Fe9(Fig. 2 참조)는 유효이온 반경으로 계산한 값에 근접하지만, 상대적으로 Fe1, Fe2, Fe8 등은 크게, Fe7은 작게 나타났다. 입방정계 구조에서 4b 자리에 같이 위치하는 것으로 분석되었던 산소 6배위 Fe1(■)과 양이온 빈자리(□)가 매우 큰 산소 다면체로 구성되어 있었으며(Fig. 2 참조), Fe1은 철과 산소의 평균거리가 2.178 Å, 산소 사이의 평균거리가 3.078 Å으로 유효이온 반경으로 계산된 거리보다 각각 7%와 12% 정도 더 컸다. 그리고 Fe1이나 양이온 빈자리의 산소 다면체와 이웃하지 않은 Fe2, Fe8의 다면체가 이온 사이의 거리가 컸다. 한편 Greaves는 철과 빈자리가 혼합 배열하는 산소 6배위 자리에서 양이온과 산소 사이의 평균거리를 2.13 Å으로 보고하였다. 본 연구의 입방정계 분석에서도 비슷한 결과인 2.100 Å이 계산되었으나, 철이 규칙 배열하는 정방정계 분석에서는 철(Fe1)과 산소 사이의 거리는 2.178 Å이었으며, 양이온 빈자리의 중심과 산소 사이 거리는 2.071 Å으로 Fe1과 큰 차이가 있었다.

산화물에서는 일반적으로 이웃한 양이온 사이의 반발과 변위에 의해 양이온-산소 다면체가 변형된다. 그러나 그 경우 다면체 내의 이온 사이의 거리가 유효 이온 반

경으로 계산된 거리보다 큰 것과 작은 것이 공존한다. 예를 들어 헤마타이트의 산소 6배위 다면체는 면을 공유하는 철들이 서로 반발하여 공유면의 산소와의 거리는 2.118 Å으로 유효 이온반경으로 계산된 거리보다 크며, 철이 이동하는 방향의 산소와의 거리는 1.941 Å으로 작게 나타난다.¹⁶⁾ 마케마이트의 경우에도 대부분의 철들이 그와 같은 형태를 나타냈으나, Fe1의 산소 다면체는 이온 사이의 거리가 모두 유효 이온 반경으로 계산된 거리보다 크게 나타났으며, 산소와 산소 사이의 거리도 다른 철산화물에서 관찰된 값보다 크게 나타났다. 따라서 Fe1을 배위하고 있는 산소 다면체에서 이온들 사이의 거리가 크게 나타난 이유가 Fe1의 영향 보다도 배위산소들의 큰 변위 때문이라고 판단되었다.

3.3. 이온의 위치에너지

정방정계로 분석된 구조로부터 각 이온들의 위치에너지를 계산하여 이온의 위치와 함께 Table 4에 나타내었다. 이온의 위치에너지는 철이 -40 eV/ion, 산소가 -20 eV/ion 정도였는데, Fe1, Fe8, O3, O5, O6, O7, O8, O11 등은 상대적으로 높게, Fe9, O1, O2, O10 등은 낮게 나타났다. 산소 6배위 Fe1(■)은 입방정계 구조 분석에서는 빈자리(□)와 동일한 자리에 놓인다. 그런데 이 Fe1은 위치에너지가 -30.72 eV/ion으로 다른 철에 비하여 10 eV/ion 이상 높고 불안정하였다. 그리고 Fe1과 접해 있는 O1, O2, O10 등의 산소는 비교적 안정하였으며, 빈

Table 4. Ion Positions^{a)} and Site Potentials of the Tetragonal Maghemite Analyzed with Space Group P4₃2₁2

Sites	x	y	z	Potentials (eV/molecule)
Fe1[4a] ^b	0.1211	0.1211	0	-30.72
Fe2[4a]	0.6177	0.6177	0	-43.96
Fe3[8b]	0.9903	0.7448	0.0401	-41.98
Fe4[8b]	0.4986	0.2422	0.0427	-40.77
Fe5[8b]	0.7527	0.4939	0.1242	-41.08
Fe6[8b]	0.3674	0.8615	0.0028	-41.67
Fe7[8b]	0.1288	0.3818	0.0823	-41.58
Fe8[8b]	0.8777	0.1103	0.0857	-38.93
Fe9[8b]	0.6216	0.8611	0.0860	-45.68
O1 [8b]	0.1114	0.3814	-0.0024	-24.38
O2 [8b]	0.8574	0.1276	-0.0004	-23.56
O3 [8b]	0.6294	0.3574	0.0005	-16.97
O4 [8b]	0.6044	0.8577	0.0043	-22.12
O5 [8b]	0.3646	0.8716	0.0790	-16.90
O6 [8b]	0.6179	0.6291	0.0801	-16.74
O7 [8b]	0.8724	0.8709	0.0832	-17.78
O8 [8b]	0.3510	0.3981	0.0833	-18.26
O9 [8b]	0.8804	0.3770	0.0853	-22.61
O10[8b]	0.1054	0.1538	0.0853	-25.28
O11[8b]	0.1088	0.6167	0.0863	-16.97
O12[8b]	0.6394	0.1090	0.0877	-21.78

^{a)}4b site of the cubic system analyzed with space group P4₃32

자리와 접해 있는 O3, O5, O6, O7, O8, O11 등은 위치에너지가 높고 불안정하였다.

이온 사이의 거리가 큰 산소 6배위 Fe1은 위치에너지도 높아 매우 불안정한 상태이다. Fe1-산소 다면체에서는 산소와 산소 사이의 거리가 산소 4배위 자리에서 관찰되는 정도로 매우 큰 값을 갖고 있는데, 산소의 유효 이온반경과 산소 사이의 평균거리로부터 Fe1이 산소와 접촉하기 위한 이온반경이 0.80 Å으로 계산되었다. 그러나 산소 6배위 철은 유효 이온반경이 0.65 Å이기 때문에 Fe1은 산소 다면체 구조내에서 산소와 접촉이 불안정하여 안정하지 못 할 것으로 예상되었다. 한편 이온 사이의 거리는 이온의 위치에너지와 밀접한 관계가 있음을 다른 이온에서도 관찰할 수 있었다. 이온 사이의 거리가 유효이온 반경으로 계산한 거리 값에 근접한 Fe9는 위치에너지가 비교적 낮고 안정하였지만, 위치에너지가 높은 Fe8은 이온 사이의 거리가 크게 나타났다.

3.4. 이온의 배열

마게마이트 결정구조의 산소 6배위 철과 양이온 빈자리가 놓이는 2개의 면에서 이온이 배열되어 있는 형태를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Fe1(■)과 함께 하는 면에서는 이온들은 모두 입방정 스피넬 구조(공간군 Fd3m)

의 평행위치에서 대각선 방향(정방정계 구조의 [331])으로 변위되어 있었으며, 빈자리(□)와 함께 하는 면에서는 이온들이 빈자리 쪽으로 변위되어 있었다. 그리고 그와 같은 변위에 의해 철의 산소 다면체들이 크게 찌그러져 있었다.

정방정계 마게마이트 구조(공간군 P4₃2₁2)를 [331]에서 관찰한 양이온의 배열을 Fig. 3(b)에 나타냈다. 마게마이트는 공간군 Fd3m의 입방정계 스피넬에서 유도된 준안정 구조로 낮은 온도에서 헤마타이트로 전이된다. 그런데 입방정계 스피넬을 [111]로 관찰하면, 산소 6배위 자리와 산소 4배위 및 6배위 자리로 구성된 두 종류의 양이온 면이 관찰되며,⁹⁾ 마게마이트는 이 두면을 구성하고 있는 산소 6배위 철층 1/6이 비어있는 형태의 구조를 갖고 있다. 마게마이트에서는 산소 6배위 Fe1(■)이 입방정계 구조(공간군 P4₃32)에서 같이 자리에 위치하는 것으로 분석되었던 양이온 빈자리(□)와 삼각형 형태로 배열되어 있었으며, 전체적으로는 Fe1이 일정한 구역에서 규칙적으로 배열을 하고 있었다. 그리고 이웃하고 있는 양이온 면 사이에 양이온 빈자리들이 서로 엇갈려 위치하였으나, 불안정한 위치인 산소 6배위 Fe1이 양이온 빈자리와 가까이에 놓여 있어 마게마이트의 안정성 또는 전이에 큰 영향을 줄 것으로 예상되었다.

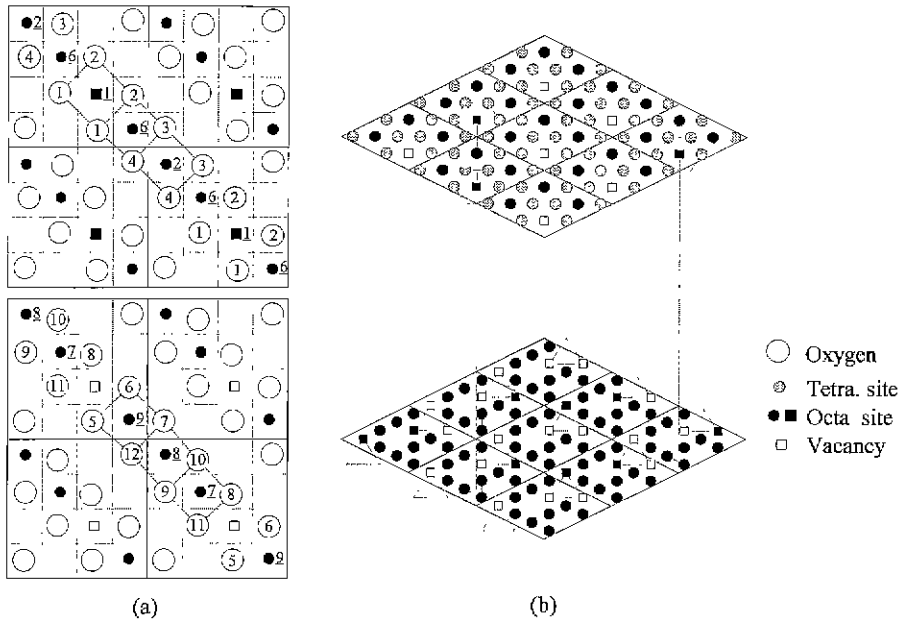


Fig. 3. Ion orderings of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_32_12$. (a) normal planes to [001] (b) normal planes to [331]

마게마이트가 육방정계인 헤마타이트로 전이되는 과정에서 산소층이 미끄러지면서 채배열하고, 동시에 철이온이 층내에서 변위하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 산소 6배위 자리로 이루어진 양이온 층과 산소 4배위 및 6배위 자리로 이루어진 층 사이에 양이온의 수가 다르기 때문에, 층 사이에도 이온이 이동하여야 한다고 판단된다. 전이과정에서 산소 4배위 및 6배위 자리로 이루어진 층에서 양이온 5.88%가 산소 6배위 자리로 이루어진 양이온 층으로 이동하여야 헤마타이트와 같이 층을 구성하는 양이온의 숫자가 같아진다.

4. 결 론

입방정계(공간군 $P4_332$) 및 정방정계(공간군 $P4_32_12$)로 정산된 침상 마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 구조로부터 격자에너지, 이온사이의 거리, 이온의 위치에너지 등을 계산하여 결정구조와 구조적 안정성을 평가하였다. 정방정계 구조의 격자에너지는 $-143.10 \text{ eV/molecule}$ 이었으며, 정방정계 구조가 입방정계 구조보다 안정하였다. 따라서 구조적으로나 에너지적으로도 마게마이트는 정방정계 구조를 갖고 있다고 판단되었다. 그리고 입방정계 구조(공간군 $P4_332$)에서 4b 자리에 같이 위치하였던 산소 6배위 철과 양이온 빈자리가 규칙 배열하는 에너지는 $-0.95 \text{ eV/molecule}$ 이었으나, 그 자리의 철은 이온사이의 거리가 크고 매우 불안정하였다. 철 이온들은 대각

선 방향(정방정계의 [331]) 또는 산소 6배위 양이온 빈자리(입방정계 구조의 4b 자리) 쪽으로 변위하여, 철-산소 다면체는 크게 변형이 되어 있었다.

REFERENCES

1. K. Haneda and A.H. Morrish, "Vacancy Ordering in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Small Particles," *Solid State Comm.*, **22**, 779-782 (1977).
2. C. Greaves, "A Powder Neutron Diffraction Investigation of Vacancy Ordering and Covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$," *J. Sol. State Chem.*, **49**, 325-333 (1983).
3. M.P. Morales, C. Pecharrroman, T. Gonzalez Carreño, and C.J. Serna, "Structural Characteristics of Uniform $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles with Different Axial (Length/Width) Ratios," *J. Sol. State Chem.*, **108**, 158-163 (1994).
4. 신형섭, "마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 구조에 대한 연구 I-분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 분석," *요업학회지*, **35**(10), 1113-1119 (1998).
5. G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, "Potential Models for Ionic Oxides," *J. Phys C: Solid State Phys.*, **18**, 1149-1161 (1985).
6. C.R.A. Catlow, C.M. Freeman, M.S. Islam, R.A. Jackson, M. Leslie and S.M. Tomlinson, "Interatomic Potentials for Oxides," *Phil. Mag.*, **58**(1), 123-141 (1988).
7. H. Hosoya, "Damping Factors for the Calculation of the Madlung Constants of Ionic Crystals-Mathematical Relation between Evjen's Method and Euler's Transfor-

- mation of Series," *Physica*, **113B**, 175-188 (1982).
8. 신형섭, 권순주, "산화물의 격자에너지의 새로운 계산 방법," *요업학회지*, **31**(4), 420-426 (1994).
 9. S. Kachi, K. Momiyama and S. Shimizu, "An Electron Diffraction Study and a Theory of the Transformation from γ - Fe_2O_3 to α - Fe_2O_3 ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**(1), 106-116 (1963).
 10. D.J. Craik(Ed.), "Iron Oxides" ;pp. 697-724 in *Magnetic Oxide*, A Wiley-Interscience Pub., London, 1975.
 11. B. Gillot and F. Bouton, "Correlation Between IR Spectra, X-Ray Diffraction and Distribution of Structural Vacancies in $\text{Fe}^{2+}[\square_{1-x}\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{0.5+3x}\text{M}^{3+}_x]\text{O}^{2-}_4$ -Type Spinel," *J. Sol. State Chem.*, **32**, 303-310 (1980).
 12. R. Bhat, M.R. Anantharaman and H.V. Keer, "Thermal Stability of Doped γ -Ferric Oxide," *Indian J. Chem.*, **28A**, 649-652 (1989).
 13. H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
 14. G.V. Lewis, C.R.A. Catlow and A.N. Cormack, "Defect Structure and Migration in Fe_3O_4 ," *J. Phys. Chem. Solids*, **46**(11), 1227-1233 (1985).
 15. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Crystal.*, **B25**, 925-946 (1969).
 16. 신형섭, 권순주, "분말 X-선 회절법에 의한 페라이트의 구조 연구: 헤마타이트, 바롬페라이트, $\text{Zn}_2\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})$," *요업학회지*, **30**(6), 499-509 (1993).