

$(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ 의 합성 및 특성 연구

최진호

서울대학교 자연대학 화학과
(1985년 3월 15일 접수)

Preparation and Characterization of $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$

Jin-Ho Choy

Department of Chemistry, College of Natural Science, Seoul National University
(Received 15 March, 1985)

ABSTRACT

The new compound $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ is synthesized under the H_2 -atmosphere, and reveals to have a cation ordering between Mg and Mo in cubic lattice of ordered perovskite ($a_0=8.009(2)\text{\AA}$) and obeys Curie-Weiss law below the room temperature with the effective magnetic moment of 1.60(5) Bohr Magneton.

I. 서론

Perovskite 형의 화합물, $[\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3]$ 및 $(\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5})(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$ 에 있어서 산소와 6 배위 결합을 하고 있는 팔면체 중심금속 이온 B와 B'간의 원자가 상태 및 이온반경의 차이는 결정 격자내 B와 B' 양이온 배열의 규칙성을 제어하는 중요한 인자일 뿐 아니라¹⁾ 고용체 시스템 $(\text{ABO}_3)_{1-x}(\text{AB}'\text{O}_3)_x$ 의 구조적 상전이에도 큰 영향을 미친다²⁾. 따라서 원자가 쌍(B, B')의 상태에 따라 Perovskite 산화물의 전기적 자기적 특성 변화가 예측된다. Sleight와 Weiher는 이미 $\text{Ba}(\text{Mn}_{0.5}\text{Re}_{0.5})\text{O}_3$ 의 규칙성 배열을 하는 Perovskite의 원자가 쌍(M, Re); (M=Mn, Fe, Co, Ni)에 대하여 보고하였으며 화합물의 물리적 특성의 측정보다는 결정구조 해석에 의해서 원자가 쌍의 상태에 대한 정보를 얻었다³⁾.

$(\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5})(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$ 의 경우 A는 2^+ 양이온, A'는 $3+$ 양이온이며 원자가 쌍($\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5}$)은 전하, 중성화 요구에 따라 $(1+, 6+)$, $(2+, 5+)$ 및 $(3+, 4+)$ 의 3가지 쌍이 가능하다. $(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ba}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$ 의 화학식을 가지며 원자가 쌍(B, B')이 $(2+, 5+)$ 인 $(\text{Co}^{2+}, \text{Nb}^{5+})$, $(\text{Co}^{2+}, \text{Sb}^{5+})$, $(\text{Co}^{2+}, \text{Ta}^{5+})$, $(\text{Ni}^{2+}, \text{Nb}^{5+})$, $(\text{Ni}^{2+}, \text{Sb}^{5+})$, $(\text{Ni}^{2+}, \text{Ta}^{5+})$, $(\text{Cu}^{2+}, \text{Nb}^{5+})$, $(\text{Cu}^{2+}, \text{Sb}^{5+})$

및 $(\text{Cu}^{2+}, \text{Ta}^{5+})$ 화합물에서는 규칙성 Perovskite 입이 확인되었으며 $(3+, 4+)$ 인 $(\text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{4+})$, $(\text{Mn}^{3+}, \text{Ir}^{4+})$, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+})$ 및 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ir}^{4+})$ 는 불규칙성인 원자가 쌍을 갖는 것으로 보고되었다⁴⁾. 그밖에 $(2+, 5+)$ 의 규칙성 원자가 쌍을 갖는 화합물로서 $(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ⁵⁾, $(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ ⁶⁾ 및 $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ ⁷⁾등이 알려졌다. 원자가 쌍(MnMo)의 경우 $(\text{Mn}^{3+}\text{Mo}^{4+})$ 로도 보고 된바 있다⁸⁾. 따라서 본 연구에서는 Perovskite 결정 격자내의 B-site 양이온으로 Mo의 원자가 상태를 결정하기 위하여 우선 안정한 원자가 쌍을 갖는 Mg^{2+} 를 Mn-site의 양이온으로 선정하여 임방정계의 새로운 Perovskite-화합물인 $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ 의 합성을 시도하였으며 구조적, 자기적 특성을 규명하였다.

II. 실험

a) 시편준비 · 불순물의 영향을 최소화하기 위하여 시료의 합성시 고순도 시약급인 La_2O_3 (99.99%), MoO_3 (99.9%), MgO (99.9%) 및 BaCO_3 (99.5%)를 출발원료로 선정하였다. $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ 의 합성 방법은 다음의 flow sheet와 같이 출발원료를 양론적으로 혼합하여 pellet를 작성한후 환원 (H_2 -purging) 분위기하에서 약 1시간 동안 $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ 로 1차 가

열처리하여 탄산염을 열분해 시키고 반응물을 다시 플랫폼에서 분쇄한후 pellet 를 제작하여 다시 H₂-분위기에서 4 시간 동안 1300~1350°C 로 고상반응시켰다.

b) XRD; 단일상 perovskite 의 합성여부 및 격자경수를 측정하기 위하여 X-선 회절분석 (Ni-filtered, CuK_α-radiation; λ=1.54051Å) 을 행하였으며 Standard로서 99.99%의 실리콘 분말을 이용하여 2θ값을 보정하였다.

c) Faraday balance; 환원분위기에서 합성된 (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃의 격자내 상자성 이온인 Mo의 이온 원자가가 환원효과 Mo⁵⁺(4d¹)→Mo⁴⁺(4d²) 또는 금속과 과정을 수반하는가 확인하기 위하여 Faraday-type의 자기천평 (shimazu)을 이용하여 상자성 자화율을 측정하였다. 자화율 측정을 위해 Fig. 1과 같이 시료 (m=0.1986g)를 내경 6mm, 외경 88mm의 석영

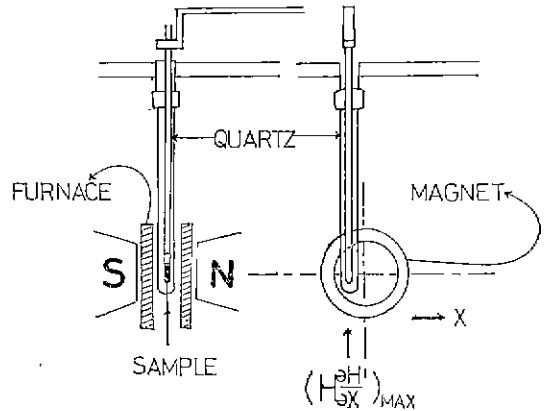


Fig. 2. Magnetic balance

Cell(m'=0.5510g) 내에 넣고 10⁻³Torr 이하의 진공에서 H₂-O₂ 불꽃으로 진공봉입하였다. 이때 시료와 석영관 전체의 무게는 m''=0.7496g 이었다. 그리고 Fig. 2와 같이 진공봉입한 시료의 상자성 자화율은 자장 및 자장 구배적 H·∇H=17.02×10⁶ Oe²/cm 하에서 77°K 부터 1200°K 까지 측정되었다. 액체 질소 온도에서 상온인 298°K 까지의 측정시 수분이나 유기불순물의 영향을 제거하기 위하여 자기천평을 약 30분동안 10⁻³Torr 이하로 진공·처리 하였으며 다시 건조한 질소 가스를 천평내로 흘러주었다. 고온에서의 자화율은 공기중에서 측정되었다(Fig. 2), 상자성 자화율은 다음식에 의하여 계산되었으며,

$$F = m/M \cdot \chi_M \cdot H \cdot \nabla H \dots\dots\dots (1)$$

- F: Force experiencing per formula weight of sample
- χ_M: Molar susceptibility
- H·∇H: Field-and-gradient

H·∇H 는 CuSO₄·5H₂O (χ_F=5.78×10⁻⁶ at 21°C)를 standard로 보정실험하여 얻어진 값을 취했다. 측정된 χ_M 값에 반자성 항의 보정을 위해 우선 ① blank 시험으로 부터 -7.33dyne 을 ② 봉입 석영관 1g 당 -6.85 dyne 을 보정하였고 (0.5510 × (-6.85) = -3.77(dyne)) ③ 각 이온의 반자성은 Selwood²⁾에 따라 Table 1. 과 같이 보정하였다.

따라서 전체 이온의 반자성 자화율 χ_M = -139×10⁻⁶ (emu/mol)로서 F = $\frac{m}{M} \cdot \chi_M \cdot H \cdot \nabla H = -0.9539$ dyne 임으로 반자성의 전체 보정치는 Σdia = -12.06 dyne 으로 계산되었다. 자화율의 측정은 온도를 올리는 경우와 내리는 경우를 모두 측정하여 물 자화율 및 유효 Bohr Magneton 수의 평균치를 구하였다.

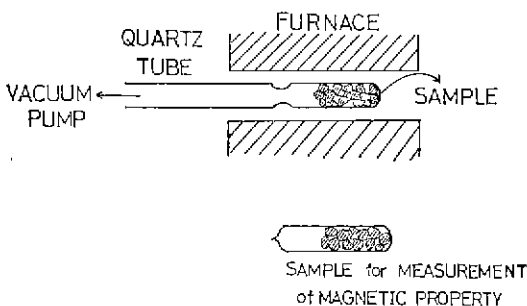
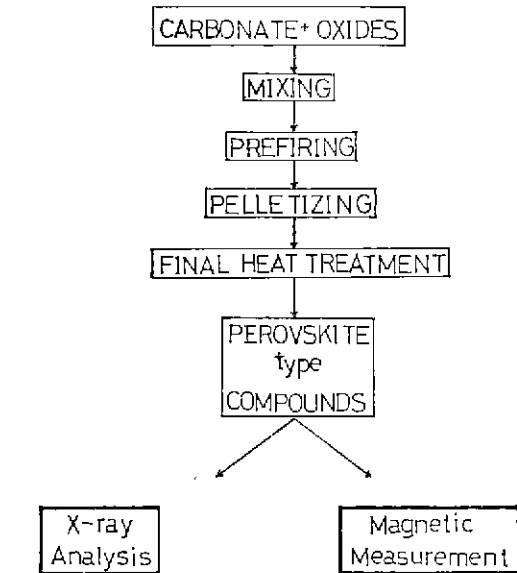


Fig. 1. Sealed with H₂-O₂ flame in vacuo

Table 1. Diamagnetic Susceptibilities Per Gram-ion

Ion	$-\chi \times 10^6$
Ba ²⁺	32
La ³⁺	20
Mg ²⁺	3
*Mo ⁵⁺	12
O ²⁻	12

II. 결과 및 고찰

a) (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃의 합성 및 구조적 특성: 1100~1200°C의 1차 열처리에 의해서는 Perovskite 이외에 약간의 미반응 산화물이 생성됨을 X-선 회절 분석 결과 알수있었으며 1350°C의 최종 고상반응에서는 검은 청색 (blue-black)의 단일상 perovskite가 얻이졌다.

입방정계 Perovskite 구조를 갖는 (A_{0.5}A'_{0.5})(B_{0.5}B'_{0.5})O₃ 화합물에 있어서 이온간격이 큰 A와 A' 양이온은 일반적으로 산소이온에 의해 12배워된 양이온-자리에 불규칙하게 분포되어 있으며⁴⁾ 이온간격이 작은 B와 B' 양이온은 산소이온에 의해 6배워된 8면체 양이온 자리를 규칙적으로 또는 불규칙적으로 채우고 있다.

Fig. 3. 은 (A_{0.5}A'_{0.5})(B_{0.5}B'_{0.5})O₃ 또는 A(B_{0.5}B'_{0.5})O₃-type의 화합물 중에 입방정계 Perovskite 구조로서 A와 A'은 불규칙하게 B와 B' 양이온은 산소원자 사이에 입방구조의 같이 규칙 배열을 하는 ordered perovskite의 모델을 나타낸것이며 Mg:Mo의 1:1 규칙 배열에 기인된 superlattice lines을 분할 X-선 회절 패턴에서 볼수 있다(Fig. 4). 모든 회절 피크는 perovskite-unit의 2배 브레저리를 갖는 면심입방 단위세포로 indexing하였다. 격자정수는 높은 회절각(2θ)에서 얻어진 피크(840), {(822)(660)} 및 (642)를 선정하여 다음식에 넣어 계산하였으며 a₀=8.009(2)Å 값을 얻었다. 또한

$$1/d^2 = h^2 + k^2 + l^2/a^2 \dots\dots\dots (2)$$

(440)피크를 제외한 전체피크를 가지고 least-square 방법으로 경산한 결과와 일치하였다(a₀=8.009(3)Å).

b) 시편의 유효 자기모멘트: Fig. 5는 (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃의 몰 자화율 (χ_M)의 온도(T) 의존성을 나타낸 것이다. (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃의 몰 자화율은 상온 (300K) 이하에서 Curie-Weiss 법칙을 따르며 Mo당 자기 모멘트는 χ_M⁻¹~f(T)의 직선의 기울기로 부터 1.60±0.05μ_B(Bohr Magnetron)임을 알았다. 유효 Bohr Magncton 수는 다음식에 의하여 계산되었다.

$$\chi_M = C_M/T \dots\dots\dots (3)$$

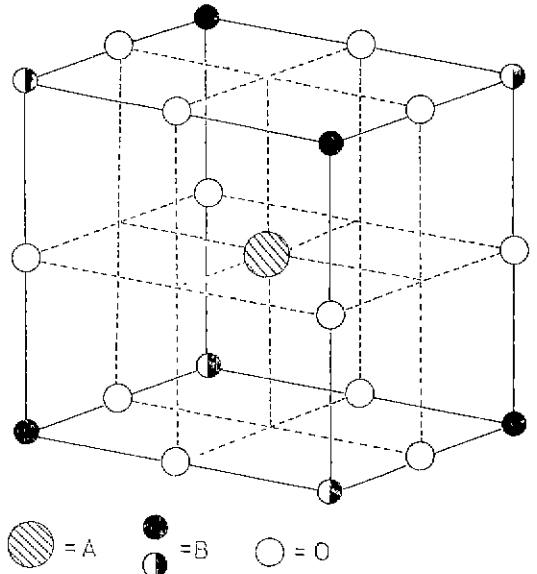


Fig. 3. Geometric connection for cubic A(B_{0.5}B'_{0.5})O₃. A, B, B' and O ions are indicated.

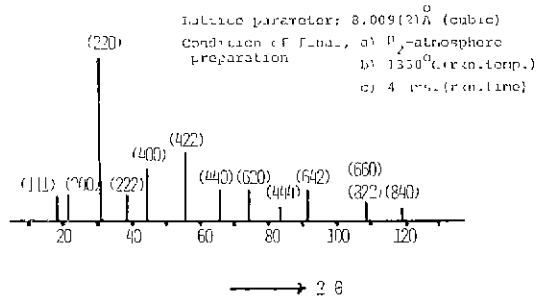


Fig. 4. Lattice parameter of ordered perovskite (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃, it's final synthetic condition and X-ray powder diffraction pattern.

$$\mu_{eff} = \sqrt{3kT\chi_M/N\beta^2} \dots\dots\dots (4)$$

$$= 2.828 \sqrt{\chi_M \cdot T}$$

- 여기서
- C_M: Curie-Weiss constant
 - μ_{eff}: Effective magnetic moment
 - k: Boltzmann constant
 - T: Absolute temperature
 - N: Avogadro number
 - β: Bohr magneton

측정된 유효자기 모멘트(1.60±0.05μ_B)는 1개의 비쌍전자에 대한 이론값인 spin-only value(1.73μ_B) 보다 약간 작은 값이지만 실험오차 한계내에서 매우 잘 일치하므로 (Ba_{0.5}La_{0.5})(Mg_{0.5}Mo_{0.5})O₃에서 Mo 이온이

따르고 Mo당 유효 자기모멘트 1.60 ± 0.05 Bohr Magneton 로 측정되었으며 spin only value 인 1.73 Bohr Magneton 과 실험오차 한계내에서 잘 일치함을 알 수 있었다.

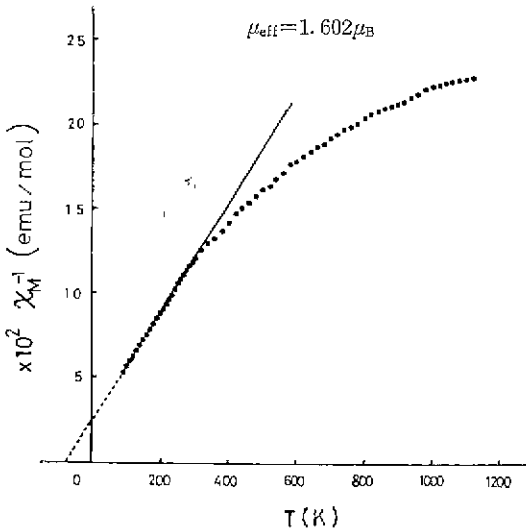


Fig. 5. Reciprocal molar magnetic susceptibility versus absolute temperature for $(\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{O}_3$. Paramagnetic behavior of Mo^{5+} below 300K is observed.

$4d^1$ -state(Mo^{5+})임을 입증하고 있다. 그러나 상온 이상에서는 χ_M^{-1}/T 의 직선성이 없어지며 빈태적 곡선이 나타나는데 이와 같은 현상은 상자성에서 볼수 있으며 고온에서 쉽게 일어날수 있는 전자여기 효과라든가 또는 반자성의 과잉보정에 기인된 것으로 생각 된다.

IV. 결 론

완원 분위기에서 4 시간 $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$ 로 고상반응시켜 새로운 단일상 규칙성 복합 Perovskite($\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}$)($\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$) O_3 를 합성하였다. X-선 회절 피크 (840), $\{(822) (660)\}$ 및 (642)로 부터 구한 격자정수는 $a_0 = 8.009(2) \text{ \AA}$ 로 계산되었다.

고온에서의 환원효과에 따른 $\text{Mo}^{5+}(4d^1) \rightarrow \text{Mo}^{4+}(4d^2)$ 또는 금속화 반응은 발견되지 않았다.

합성된 화합물은 상온이하에서 Curie-Weiss 법칙을

참 고 문 헌

- 1) F. Galasso and J. Pyle, "Ordering in compounds of the $A(\text{B}'_{0.33}\text{Ta}_{0.67})\text{O}_3$ ", *Inorg. Chem.*, **2**, 482-484(1963)
- 2) J.G. Bednorz, et al., "Phase diagram of the $(\text{LaAlO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ solid solution system, for $x \leq 0.8$ ", *Mat. Res. Bull.*, **18**, 181-187(1983)
- 3) A.W. Sleight and J.F. Weiher, "Magnetic and electrical properties of $\text{Ba}_2(\text{MRe})\text{O}_6$ ordered perovskites", *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 679-687(1972)
- 4) G. Blasse, "New compounds with perovskite like structures", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 993-1003(1965)
- 5) T. Nakamura and T. Sata, "Mössbauer effect and magnetic susceptibility in ordered perovskite $(\text{Sr-La})(\text{FeTa})\text{O}_6$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30**, 1501-1505(1971)
- 6) M. Yoshimura, et al., "Preparation and properties of ordered perovskites $(\text{LaSr})(\text{MnW})\text{O}_6$ and $(\text{LaSr})(\text{MgW})\text{O}_6$ ", *Chem. Lett.*, **8**, 737-740(1972)
- 7) T. Nakamura and Y. Gohshi, "Fluorescent X-ray K_β shift and magnetic moment of Mn^{2+} ion in ordered perovskites $(\text{BaLa})(\text{MnMo})\text{O}_6$, $(\text{SrLa})(\text{MnTa})\text{O}_6$ and $\text{Ba}_3(\text{MnTa})_2\text{O}_9$ ", *Chem. Lett.*, 1171-1176(1975)
- 8) N.N. Greenwood, "Ionic crystals, lattice defects and non-stoichiometry", Chap. 7., Butterworths, London (1968)
- 9) P.W. Selwood, "Magnetochemistry", 2nd Ed., Chap. 5., Intersci., New York (1956)