

(Sr,M)FeO_{3-y}계(M=Ca)의 화학적 성질과 열분석에 대한 연구

이 은 석

청주대학교 화학과

(1997년 7월 16일 접수, 1997년 10월 6일 채택)

Studies on Chemical Properties and Thermal Analysis of (Sr,M)FeO_{3-y} System (M=Ca)

Eun-Seok Lee

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

(Received July 16, 1997, Accepted October 6, 1997)

요 약 : Sr_{1-x}M_xFeO_{3-y} 계에서 (M = Ca), x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5에 대응하는 페로브스카이트계 고용체를 공기중, 1473 K에서 18시간 동안 열처리하여 합성하였다. X-선회절분석 결과 모든 고용체는 단순 입방정계를 나타내며, x = 0.3까지는 x값의 증가에 따라 단위세포의 부피가 감소하고, x = 0.4 이후에는 급격히 증가한다. 모어염 분석에 의하여 각각의 조성에 대한 Fe⁴⁺ 이온의 몰비(τ 값), 산소공위의 양(y 값) 및 비화학양론적 화학식을 결정하였다. TG/DTA 실험(온도범위 : 300~1173 K) 결과 x = 0.1, 0.2인 시료는 3-y값이 감소하며, 냉각시 3-y값이 거의 가역적인 증가 경향을 보였다. x \geq 0.3인 시료는 가역적인 무게의 변화를 보이지 않았으며, 냉각과정에서 3-y값은 거의 2.5를 유지하였다. 상대적으로 낮은 온도범위에서 모든 시료의 전기전도도 값은 반도체성 범위에서 변화하였다. 그리고 일정한 온도에서의 전도도는 x값의 증가에 따라 감소하였다. 본 페라이트 계의 전도도 메커니즘은 혼합원자가 상태 사이의 전도성 전자의 건너뛰 모형으로 제안할 수 있을 것이다. 고온에서 각 시료의 전도성은 금속성으로 변화하였다.

Abstract : The solid solutions of the Sr_{1-x}M_xFeO_{3-y} (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, M = Ca) system having perovskite structures were prepared in air by heat treatment at 1473 K for 18hr. X-ray diffraction assigns cubic system for all the samples and shows that the lattice volume of each system decreases with increasing x value until x = 0.3, but increases abruptly from x = 0.4. The mole fractions of Fe⁴⁺ ion (τ value), the amounts of oxygen vacancy (y value) and finally nonstoichiometric chemical formulas for each composition were determined from Mohr salt analysis. TG/DTA thermal analysis (temperature range: 300~1173 K) exhibits that 3-y values of the samples having x = 0.1 and 0.2, decrease with temperature and increase almost reversibly with decreasing temperature. The samples of x \geq 0.3, however, didn't show the reversible weight change and the 3-y values of them were nearly 2.5 in cooling process. Conductivities of each sample were varied within the semiconductivity range at relatively low temperature. And the conductivity at constant temperature decreases steadily with x value. The conduction mechanism of this ferrite system may be proposed as a hopping model of conducting electrons between the mixed valence states. At high temperature semiconductivity of each sample changed into metallic property.

1. 서 론

Perovskite는 천연광물인 CaTiO₃에서[1] 유래된 말로 그 구조와 관련된 독특한 성질로 1950년대 이후에 이와 유사한 결정 구조를 갖는 많은 화합물이 만들어졌으며, 이들을 perovskite type 화합물이라고 한다[2-10]. perovskite 관련 화합물들의 기본 조성식은 A_{n-1}B_nO_{3n-1}로 표시(n = ∞)할 수 있으며 A자리는 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 희토류 금속, Ag⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ 등의 금속이온이, B자리는 Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 이온을 비롯하여 Fe 등 3d, 4d, 5d 전이금속이온이, 그리고 O 자리는 O²⁻와 F⁻ 등이 자리잡게 된다. 순수한 perovskite인 경우 이온반경이 큰 A 이

온은 12개의 산소이온으로 배위되며 작은 B 이온은 6개의 산소이온으로 배위되어 있는 입방체 구조이다[11, 12]. perovskite구조의 안정성은 이온-공유 결합성, 격자에너지, 결정장 안정화 에너지, 기하학적 쌓임 및 양이온의 전자배치, 구성이온의 편극 등의 복잡한 요인에 의한 영향을 받게된다[5, 7]. perovskite 산화물은 다양한 적층배열을 보이며 그 구조를 유지하면서 기존의 이온을 상이한 산화상태와 이온반경을 갖는 금속이온으로 치환시켜 물성을 제어하는 것이 가능하며, 이에 따른 비화학양론적 산화물들에 대한 광범위한 연구가 수행되어 왔다[4, 5, 9]. SrFeO_{3-y}의 구조적인 산소결핍의 효과는 특별한 산화상태(Fe⁴⁺)를 갖는 철이온을 함유하는 몇몇 산화물 중에서 아마도 가장

많은 고체화학자들의 관심을 끌었을 것이다[3, 4, 5, 8, 9, 13].

최근에 몇몇 연구자들이 SrFeO_{3-y} system에 대하여 TG/DTA(Thermo-gravimetric/Differential Thermal Analyzer) 실험을 실시하여 온도의 증감에 따르는 산소의 출입에 대한 연구를 진행하였으나[13, 14] 실험조건의 차이, 기준의 모호함 등에 의하여 만족스럽지 않은 결과를 보였다. 따라서 본 연구에서는 (Sr, Ca)FeO_{3-y} system에 대하여 Sr의 자리에 Ca를 부분치환하여 각 시료를 합성한 후 XRD실험, 화학분석, TG/DTA 열분석, 전기전도도의 측정 등을 실시하여 화학적 조성 등의 성질을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

(Sr_{1-x}Ca_x)FeO_{3-y} (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 계에 해당하는 화합물의 제조를 위하여 출발물질로 SrCO₃(Aldrich Chemical Company 99.9%), Fe₂O₃(藥理化學工業株式會社 99.0%), CaCO₃(Aldrich Chemical Company 99.99%)를 사용하였다. 시료 모두를 773 K에서 1시간 동안 건조한 후 조성식에 맞추어 정확하게 평량하고 마노막자사발로 1시간 이상 연마하여 매우 고운 분말로 가공하였다. 이 시료를 combustion boat에 넣어 muffle 전기로에서 1473 K로 18시간 동안 가열하여 반응시키고 가급적 많은 산소가 결정 안에 존재하게끔 하기 위하여 전기로와 함께 서냉하여 각각의 검은색 분말시료를 얻었다. 앞에서 제조한 각 시료에 400 Kg/cm²압력을 가하여 직경 10 mm, 두께 2~4 mm 정도의 펠렛(pellet) 시료를 제조한 후 combustion boat에 넣어 muffle 전기로에서 1470 K로 24시간 동안 소결하였다. 열처리 후 서냉하여 상온에 이를 때까지 전기로 내에 방치하였다. 소결을 마친 펠렛들은 적당한 물리적 강도를 갖고 있었으며 검은색상을 띤다.

제조된 각 조성마다 X-선 회절분석을 실시하여 고용체 형성 및 결정구조를 확인하였다. 15.00°~70.00°의 각도범위에서 Cu target을 이용하여(Wavelength = 1.5406 Å(K_α선)) 실험하였으며, 사용한 기기는 전남대학교 구내의 기초과학 지원센터의 model명 D-MAX 2000으로 일제 Rigaku 회사의 제품이었다. 측정되는 data는 file로 자동 저장되며, 이것은 PC에서 읽을 수 있도록 Ascii file로 변환되어졌고, 이 file과 diffractogram이 결과물로 함께 제공되었다. 모든 시료에 대하여 해당하는 diffractogram들은 이 data를 토대로하여 그려졌다.

본 연구에서 제조한 perovskite계 시료들은 결정구조 내에 Fe³⁺과 Fe⁴⁺를 동시에 포함하는 혼합 원자가 상태(mixed valence state)를 보인다. 따라서 고용체내의 철이온의 상이한 혼합원자가 상태의 규명을 위하여 몇몇 논문에서 언급한 역적정법인 모어(Mohr)법 적정이론[4, 5, 8]을 적용하여 산화-환원 실험을 실시하였다.

TG/DTA는 온도의 함수로 시료의 질량변화와 열적변화를 조사할 수 있어서 물질의 상전이 온도, 고체반응, 열분해 및 phase diagram 등의 연구에 사용되는 방법이다. 본 실험에서 사용한 기기는 수평차동형 방식을 채택하고 있다. 이것은 중량 검출 방향과 가스흐름의 방향이 직교하여 가스의 영향을 최대한 줄인 방법이다. 본 연구에서는 주로 각 시료에 대한 TG/DTA 실험결과에 관심을 집중하였다. 이미 TG/DTA기기를

이용하여 perovskite의 산소공위에 대하여 연구 및 논의가 있어 왔다[13, 14, 16]. 열분석에 사용한 기기는 TG/DTA 220로 Seiko Instruments Inc. 제품이며 시료 Holder에는 참고물질(reference material)인 백금(Pt) 선을 백금 cell에 넣고 이와 비슷한 질량의 (약 10~20 mg) 시료를 역시 백금 cell에 넣어 오른쪽 sample holder에 놓아둔다. 실험을 시작하기 전에 소형 전기로가 이들을 감싸게 되고 평량된 질량은 main terminal에 저장된다. 영점을 조정한 다음 질소가스를 흘려주고 module이 이 흐름을 자동 조절하면서 승온이 시작되면 sample holder하부에 열전쌍(thermocouple)이 열량변화를 감지하며, 내부의 저울이 질량변화를 측정하게 된다. 본 연구에서는 모든 시료마다 승온 시 질소를 흘려(N₂ gas flow rate : 200 ml/min) 산소를 배제한 채로 온도에 따르는 질량변화와 냉각시 공냉하여 짧은 시간동안 산소가 결정으로 들어가는 양을 온도의 함수로 하는 변화를 측정하였다. 또한 온도가 상승(heating rate : 40 K/min, temperature range : 300~1173 K)하고 하강하는 동안의 결정내의 산소함량 즉, 3-y값을 계산하여 온도에 대한 3-y값으로 plot하였다.

전기전도도 측정에서는 분말시료를 400 kg/cm²의 압력에서 직경 10 mm의 디스크(disk) 형으로 성형한 후 분말시료와 같은 조건에서 소결한 펠렛 시료를 사용하였으며 전류와 전위차를 독립적으로 측정하는 표준 사탐침 직류법(standard four probe d.c. technique)을 사용하였다. 실험에 사용할 기구는 석영을 이용하여 제작하였으며 4개의 전극은 순수한 백금선을 사용하였고 접촉방법은 빠른 백금선의 끝을 펠렛 표면의 4개의 구멍에 접촉시킨 후 백금스프링을 사용하여 접촉이 느슨해지는 것을 방지하였다. 이 방법은 양끝의 두 단자 사이에 전류를 흘려 주면서 가운데 두 단자 사이의 전압을 읽는 방법으로 two-probe법에서 보이는 nonohmic contact 현상을 제거해준다. 측정기기는 KEITHLEY SMU(Source Measure Unit) 236을 사용하였다. 온도 측정을 위해 KEITHLEY Digital Multimeter를 사용하여 측정하였다.

본 연구는 M자리에 Ca 외에 La, Nd, Ba를 치환시킨 계들에 대한 실험을 동시에 진행하였으며 치환되는 원소의 산화상태에 따라 y값은 다른 양상을 보이는 것으로 나타나서 결과 및 고찰에서 간단히 논하였다.

3. 결과 및 고찰

(Sr, M)FeO_{3-y}계(M = Ca, x = 0.1~0.5)는 SrFeO_{3-y}를 기준으로 Ca 이온을 부분치환시켜서 고용체를 형성한 것이며 XRD 측정 결과 모든 시료에 대하여 sharp한 peak를 얻어서 x값의 전 범위에서 결정학적으로 균일한 분말시료가 합성되었음을 확인(Fig. 1)할 수 있었다. 이때 시료의 균일성이 떨어지거나 미반응한 출발물질이 섞여 있게 되면 잡 peak를 보이는 경우가 있으나 본 실험에서는 그러한 현상을 볼 수 없었다. Sr_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-y} 시료의 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었으며, Table 1에 각각의 XRD data로 부터 계산된 lattice parameter를 수록하였고, X-선 회절도에 나타난 각 peak에 해당하는 Miller 지수, (h k l) 값을 지정하기 위해서 SrFeO_{3-y}의 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 목록을 참조하였다. 임의로 정해

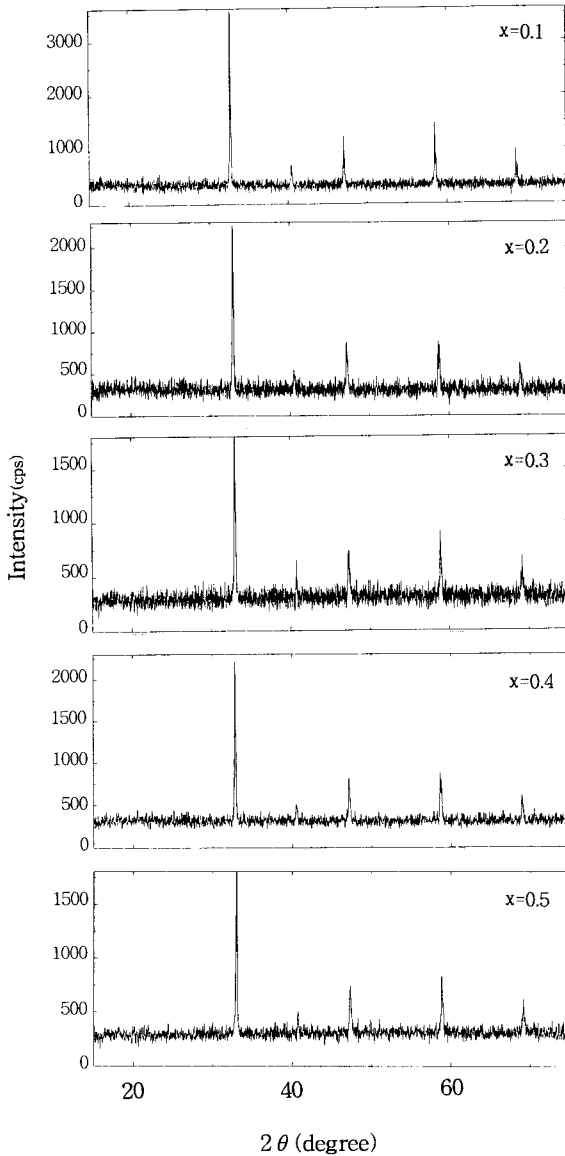


Fig. 1. X-ray diffractogram of the $Sr_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ system ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5).

Table 1. Lattice Parameter, Lattice Volume and Crystal System of the $Sr_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ System

x Value	Lattice Parameter (Å)	Volume (Å ³)	Crystal system
0.1	3.859	57.47	Cubic
0.2	3.853	57.20	Cubic
0.3	3.841	56.67	Cubic
0.4	3.877	58.28	Cubic
0.5	3.900	59.32	Cubic

진 Miller 지수와 d-spacing값을 index하고 최소자승법인 Cohen법을 이용하여 격자상수를 계산하였다. 이 실험에서 제조된 고용체들은 모두 단순입방체로 밝혀졌다. X-ray diffraction 측정된 결과 peak의 모양과 간격에서 시료의 symmetry가 전형

적인 cubic을 형성하는 것으로 추정하였다.

본 연구진에 의하여 근래에 합성된 $x=0.0$ 시료의 XRD의 측정 및 data 분석 결과 cubic symmetry를 가지며 $a=3.867\text{Å}$ 으로 나타났다. $x=0.0$ 부터 0.3까지는 a 값의 증가하는 경향을 보이며 이는 Sr^{2+} site에 대한 Ca^{2+} 의 치환효과로 보인다. 즉 크기가 작은 Ca^{2+} 의 양이 증가함에 따라 unit cell의 평균적인 크기가 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 그 이후에는 ($x \geq 0.4$) a 의 증가를 보이고 있으며 Table 2의 화학분석 결과를 보면 $x=0.3$ 이전의 수치에 비하여 Fe^{3+} 의 양이 급격히 증가하여 Ca^{2+} 의 양의 증가의 효과보다는 크기가 작은 Fe^{4+} 이온의 양에 비해 월등히 존재비율이 큰 Fe^{3+} 이온의 양에 따른 효과로 보인다.

모어염 적정에서 시료에 $K_2Cr_2O_7$ 용액의 적가에 따라 시료용액은 처음에 노란색을 띠다가 점점 녹색이 되어 마지막 한 방울로 결국 보라색을 띄게 되며 이 부피가 종말점이 된다. 이 분석법은 기본적으로 산화환원 반응을 이용한 것이므로 당량점을 구별하고 정확한 결과를 얻기 위해서는 전기화학적 방법으로 실험하는 경우도 있다. Fig. 2는 $Sr_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ 의 x 값에 따른 Fe^{4+} 의 존재비율 τ 값과 $3-y$ 값에서 산소결함(oxygen deficiency) 수치인 y 값의 그래프이다. Ca의 양이 증가되면서 τ 값은 일정한 경향을 보이다가 0.3이후로 급격한 감소경향을 보이고 있으며 이에 대응하여 고용체내의 산소결함의 양이 증가하고 있다. 본 system에서 실시한 XRD, 모어염분석, 전기전도도, 및 열분석 결과 모두 $x=0.3$ 을 경계로 급격한 경향의 변화가 일어나고 있다. 따라서 이 수치는 각종 물성의 변화에 있어서의 일관성에서 벗어나는 중요한 의미를 갖는 것으로 보이며 본 연구진은 실험조건(특히 열처리시의 분위기)을 변화시키면서 TG 및 전기전도도의 변화 등을 세밀하게 연구하는 중에 있다.

그러나 본 연구의 Ca계와 동시에 진행된 M자리에 La, Nd, Ba를 치환시킨 일련의 실험에서 치환되는 원소의 산화상태에 따라 y 값은 다른 양상을 보이는 것으로 나타났으며 이러한 현상에 대하여 더욱 광범위한 연구가 요구된다. 대개, La와 Nd 같은 3가 원소의 치환 시에는 y 값이 감소하며(La: 0.082 \rightarrow -0.026, Nd: 0.128 \rightarrow 0.006), 본 논문의 Ca와 Ba 같은 2가 원소들은 증가(Ca: 0.219 \rightarrow 0.451, Ba: 0.233 \rightarrow 0.299)한다. Table 2에서 모어염 적정으로 결정된 고용체의 화학조성식을 제시하였다.

산소의 양을 모어염 적정값으로부터 결정된 산소의 비화학적양론 수치인 $3-y$ 값(Table 2)을 기준으로 하고 승은시 변화하는 질량을 μg 단위에서 $3-y$ 값으로 변환시킬 수 있음을 가정하였다.

이러한 변환에서는 다음 식을 사용하였다.

$$\Delta y = \Delta m \times \frac{F \cdot W}{m} \times \frac{1}{16}$$

Δm 은 질량 변화량이고, m 은 초기질량, $F \cdot W$ 는 모어염 적정으로 결정된 화학식량 그리고 16은 산소의 원자량이다. 앞의 식은 질량의 변화가 단지 산소의 출입에 관련된다는 가정 하에서 제안된 식이며, TG/DTA 실험결과 한 system에서 그의 변량은 치환되는 원소의 산화수와 치환량에 따라 일정한 순서로 감소됨을 확인하였다. 이 계산으로 각 온도마다 변화하는 질량 감소를 모두 분자식으로 표현할 수 있다. 치환 원소가 Ca인 경

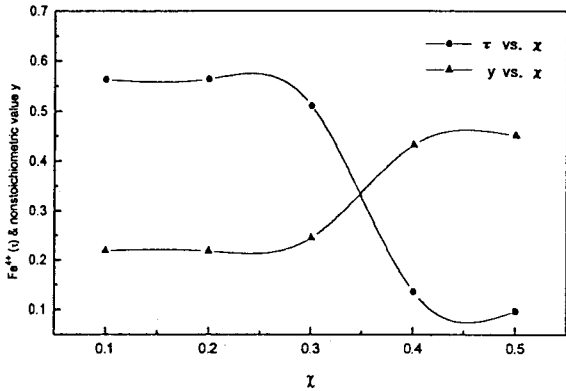


Fig. 2. τ and y value change with χ value for the $\text{Sr}_{1-\chi}\text{Ca}_\chi\text{FeO}_{3-y}$ system.

Table 2. χ , τ , y Values and Nonstoichiometric Chemical Formulas of the $\text{Sr}_{1-\chi}\text{Ca}_\chi\text{FeO}_{3-y}$ System

χ -Value	τ -Value	y -Value	Nonstoichiometric chemical formula
0.1	0.563	0.219	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}^{3+}_{0.437}\text{Fe}^{4+}_{0.563}\text{O}_{2.781}$
0.2	0.564	0.218	$\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}^{3+}_{0.436}\text{Fe}^{4+}_{0.564}\text{O}_{2.782}$
0.3	0.511	0.245	$\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}^{3+}_{0.489}\text{Fe}^{4+}_{0.511}\text{O}_{2.755}$
0.4	0.136	0.432	$\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}^{3+}_{0.861}\text{Fe}^{4+}_{0.136}\text{O}_{2.568}$
0.5	0.097	0.451	$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.903}\text{Fe}^{4+}_{0.097}\text{O}_{2.549}$

우 승온 후 냉각시 가역적으로 즉시 산화되지 못하고 상온까지 냉각하여도 고온에서의 비화학양론 수치를 계속 유지하는 것으로 밝혀졌다. 대기중의 수분의 영향을 배제하기 위해 건조한 가스를 사용하고 냉각할 때 그 속도가 너무 크면 불규칙적인 급냉효과가 우려되므로 매우 천천히 상온까지 냉각시켜야만 된다. 본 Ca계는 고온에서 고용체의 산소성분이 2.5에 접근하고 있다. 실제적으로 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 가 안정해지려면 고용체를 1632 K에서 1atm의 N_2 흐름으로 유지할 필요가 있다. Fig. 3($\chi = 0.1$ 과 0.2)과 Fig. 4($\chi = 0.3, 0.4$ 및 0.5)는 상온에서 1173 K(900°C)까지 승온과정 및 그의 역과정에 대한 고용체 분말의 질량의 변화를 보여주는 것으로 모든 값은 모어 열 적정으로 계산된 화학식량으로부터 산소의 증감량을 3-y값으로 환산한 값이다. Fig. 3에서 $\chi = 0.1$ 의 결과와 $\chi = 0.2$ 의 결과는 매우 비슷하며 온도의 감소에 따라 완전히 가역적인 변화를 보이지는 않지만 상당히 초기 상태에 근접하게 돌아오는 경향을 보였다.

M. Pouchard 등의 연구[14]에서, SrFeO_{3-y} 의 TG/DTA 실험 결과를 보면 승온시 500 K에서 산소의 급격한 증가를 보이고 1090 K까지는 서서히 감소하며, 그 온도로부터 감온하는 과정에서는 거의 가역적인 변화를 보이다가 실험조건에 따라 3-y값이 2.75(2일간 620°C에서 annealing 후 급냉)에서 2.83(800°C에서 상온까지 서냉)의 범위를 계속 유지하는 결과를 보였다. 본 연구와 비교해보면 이 결과는 같은 경향이라 여겨진다. 즉 본 연구에서는 Brownmillerite 구조의 조성(3-y = 2.50)이 아닌 3-y 값이 2.78 정도의 물질로 실험하였으며 감온시 서냉조건을 유지하지 않아서 완전한 가역성을 보이지 않은 것으로 판단된다. $\chi = 0.3$ 의 경우 승온시에는 상당한 질량의 감소를 보이지만 감온시 가역적인 변화를 보이지 못하고 $\chi = 0.4$ 나 0.5와 비슷한 수치

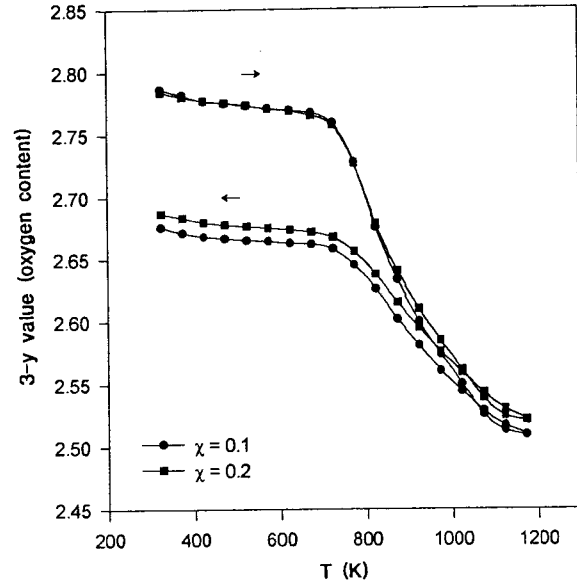


Fig. 3. Oxygen content (3-y) change from TG/DTA thermal analysis for the samples $\chi = 0.1$ and 0.2.

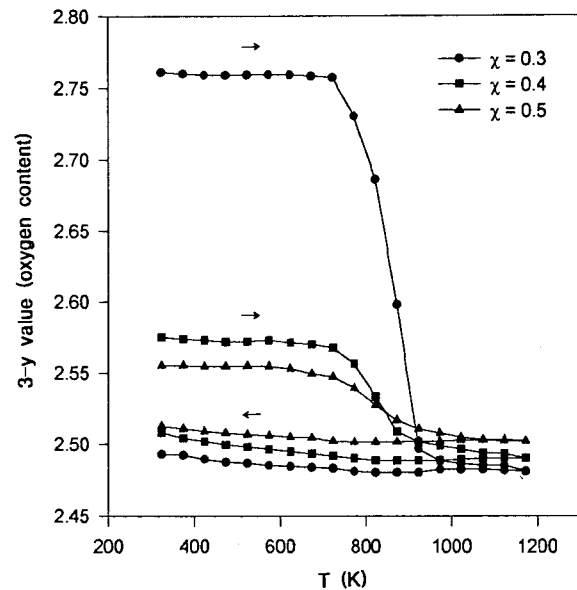


Fig. 4. Oxygen content (3-y) change from TG/DTA thermal analysis for the samples $\chi = 0.3, 0.4$ and 0.5.

인 3-y값이 약 2.5를 유지한다. 모어 열 적정으로 계산된 분자식의 산소성분(y값)이 치환성분 χ 의 증가에 따라 La와 Nd는 증가하고, Ba와 Ca에서는 감소하는 것과 같이 질량의 증감을 보이므로 TG/DTA로 대략의 3-y값을 역으로 알아내는 지표가 될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 온도마다 결정구조가 변화하지 않고 충분히 서서히 승온과 감온이 조절되어 열적인 충격을 피하면 각 온도마다 성분변화를 분자식으로 보여줄 수도 있고 시료가 초기 상태까지 가역적으로 되돌아가도록 할 수 있을 것이다. DTA곡선은 system마다 항상 질량의 변화의 발생 바로 전의 비슷한 온도범위에서 완전한 발열현상을 보이며 또

한 곡선의 모양도 유사하다. 이 발열은 질량의 감소량과 시간에 따라 줄어든다. 이 발열현상은 643K부근 (ref. 14 : 670 K)에서 최고 정점을 형성하며 이 발열이 산소성분의 손실이 일어나기 전에 즉, 질량감소 없이 발열조건을 만드는 새로운 안정화 단계로 여겨진다. 분말을 펠렛으로 성형할 때 대기압, 1470 K의 열처리조건에서 실험하였으며 고열로 가열한 시료를 낮은 온도까지 냉각하면 펠렛속에 들어있는 단결정 덩어리들의 계면은 안쪽의 조성과는 다를 수 있다. 즉 고온에서 환원된 시료가 냉각하면서 산화되면 결정의 깊숙히 까지 산소가 침투할 수 없으므로 산소가 모자라고 바깥쪽은 내부보다 많아서 J. Mizusaki 가 설명한 Fe^{+} 와 Fe^{3+} 의 생성비가 전도성 변화의 주 요인이고 주된 전도메커니즘인 hopping mechanism으로[15, 16] 생각할 때 균일한 계에서 보다 다른 양상을 보이게 된다. 내부는 절연체가 되고 외부는 다시 반도체성을 보이므로 하나의 약한 축전지를 형성한다. 따라서 측정될 펠렛에 축적되는 전하량을 방전시키기 위해서는 자주 극을 바꾸어 측정할 필요가 있다. 전기전도도(σ)는 사탐침 직류법(four probe d.c. technique)을 이용하여 전류의 세기와 전위차를 독립적으로 측정하였고 다음과 같은 Laplume 식 [17]을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times K$$

$$\left(\text{where, } K = \frac{1}{\pi} \left[-\frac{1}{4a} k(a/z) + \frac{1}{z} \log ch(\pi a/y) \right] \right)$$

여기서 I 는 전류, V 는 전위차, z 는 펠렛 시료의 두께, y 는 반경, a 는 전극간의 거리이며 이들 값을 기준으로 하여 그래프로부터 k 와 ch 값이 결정된다.

시료 모양을 보정하기 위해 $k(a/z)$ 와 $\log ch(\pi a/y)$ 의 두함수를 이용하여 K 를 구하고 전기 전도도 값을 구하였다. 283~1173 K의 온도구간과 대기압하에서 10 K의 온도간격으로 측정을 실시하였다. 온도변화에 따른 전기전도도를 계산하고 $\log \sigma$ (electrical conductivity) vs. $1000/T$ 의 도시자료들은 Fig. 5에서 보는 바와 같다.

전기전도도의 온도 의존성을 Arrhenius 식으로 표현하면 Fig. 5의 각 곡선의 기울기로부터 최소자승법을 적용하여 전기 전도도의 활성화 에너지[16]를 구할 수 있다. 283-473 K의 온도영역에서 구한 활성화 에너지(E_a)를 Table 3에 수록하였다. 여기서 구한 활성화 에너지는 반도체성을 나타내는 구역으로, 결정중에 전자가 band이론에 따른 gap의 차이를 극복하기 위한 에너지와 같다. 이러한 band gap은 흔히 dopant라고 하는 극미량의 첨가물에 따라 다른 balance band와 conduction band 사이에 fermi level을 model로 한 그것과는 차이가 있다. 전도도는 치환성분 x 가 증가할수록 감소함을 알 수 있는데 이러한 현상은 Fe^{+} 의 분율이 감소할 때 볼 수 있는 현상이다. τ 값인 Fe^{+} 와 기존의 Fe^{3+} 의 비율은 전도도의 함수로 볼 수 있다. τ 값이 증가하면 전도성전자가 hopping하는 경우 다리역할을 하는 이들의 분율이 증가하여 결국 전도성이 증가하게 된다. 대개 이런 경우 이론적으로 Fe^{+}/Fe^{3+} 의 비율이 1이 될 때 전도도는 가장 크게된다[18]. 측정결과는 저온에서 모든 시료가 전형적인 반도체의 경향을 보여준다는 것이다. Fig. 5의 plot을 보면 초기에 온도가 오름에 따라 electron carrier의 수가 늘어나 결과적으로

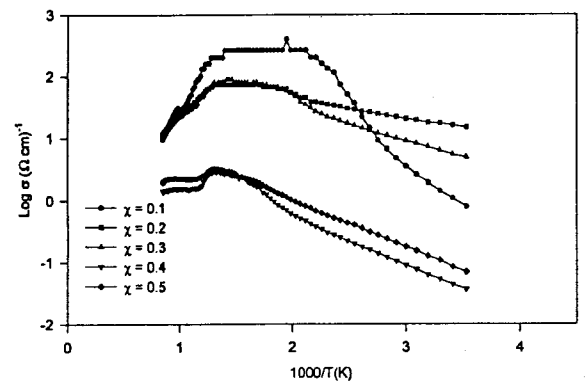


Fig. 5. Plot of log conductivity vs. $1000/T$ of the $Sr_{1-x}Ca_x FeO_{3-y}$ system.

Table 3. Activation Energy for the Electrical Conductivity of the $Sr_{1-x}Ca_x FeO_{3-y}$ System (Temperature Range : 283-473K)

x Value	Activation energy (eV)
0.1	0.350
0.2	0.043
0.3	0.106
0.4	0.155
0.5	0.155

전도도가 증가한다. 그리고 약 $x=0.4, 0.5$ 의 경우 약 773 K, $x=0.1, 0.2, 0.3$ 의 경우 약 723 K의 온도 이후에는 이러한 효과보다는 격자들의 진동의 효과가 더 우세하여 결국 온도의 증가에 따라 전도도가 감소하는 경향으로 전환되어 전도성이 금속성으로 전환되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 $Sr_{1-x}M_xFeO_{3-y}$ 계에서 ($M=Ca$), $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 에 대응하는 고용체를 합성하였다.

1) X-선회절분석 결과 모든 고용체는 단순 입방정계를 나타내었으며 $x=0.4$ 이후부터 단위세포의 부피가 급격히 증가하는 경향을 보였으며 이는 Fe^{+} 이온보다 크기가 큰 Fe^{3+} 이온의 양의 증가에 따른 효과로 보인다.

2) Ca의 치환량 x 값과 모어 염 분석에서 구한 τ, y 값 등으로부터 모든 고용체의 비화학양론적 화학식을 결정하였다. x 값이 증가할수록 Fe^{+} 이온의 양은 감소하고 산소공위의 값은 증가하는 경향을 보였다.

3) TG/DTA 실험 결과 $x=0.1, 0.2$ 인 시료는 온도의 증가에 따라 723 K에서 급격히 산소의 양이 감소하여 1173 K에서 3-y 값이 2.5로 일정한 값을 보이며 냉각시 3-y 값의 거의 가역적인 증가 경향을 보였다. $x=0.3$ 인 시료는 723 K에서 산소의 양이 감소하여 923 K에서 3-y 값이 2.5를 유지하고 $x=0.4, 0.5$ 는 3-y 값이 온도의 증가에 따라 감소하여 2.5의 값을 계속 유지하였다. 뒤의 3개 시료는 온도의 감소에 따라 질량의 가역적인 변화

경향을 보이지 않았다.

4) 일정온도까지는 온도가 증가할수록 각 시료의 전기전도도는 증가하였고 주된 전기전도도의 메카니즘은 전도성전자의 hopping mechanism으로 설명할 수 있다.

5) 단위세포 부피의 변화, Fe⁴⁺의 양, 온도 변화에 따른 산소 양의 가역적 변화 경향, 전기전도도 등의 화학·물리적 특성이 일관적으로 $\chi = 0.3 \sim 0.4$ 의 범위에서 급격한 변화를 보였으며 이에 대한 더욱 세밀한 연구가 필요할 것으로 보인다.

감 사

이 논문은 (1996-1998년) 청주대학교의 학술 연구조성비(특별과제)에 의하여 연구되었으며, 학교 당국의 각종 지원에 대하여 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, **58**, 326(1946).
2. Matthew ; J. Rosseinsky, K. Prassides, *Acta Cryst.*, **C47**, 2519(1991).
3. H. Y. Kasatani, Y. Yoneda, K. Sakaue, H. Terauchi, S. Murakami, and Y. Kuroiwa, *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, 596(1993).
4. C. H. Yo, K. S. Roh, S. J. Lee, K. H. Kim, and E. J. Oh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 211(1991).
5. C. H. Yo, E. S. Lee, and M. S. Pyon, *J. Solid State Chem.*, **73**, 411(1988).
6. Q. Wilhans, R. Jeanloz, and P. McMillan, *J. Geo. Res.*, **92**, 8116(1987).
7. L. Ricard, R. Cavagnat, R. M. Rey-Lafon, *J. Phys. Chem.*, **R9**, 4887(1985).
8. C. H. Yo, K. S. Roh, and S. H. Chang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **16**, 261(1995).
9. P. Ganguly, C. N. R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **8**, 405(1973).
10. L. G. Flem, P. Courbin, C. Delmas, and J. L. Soubeyroux, *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, **69**, 476(1981).
11. J. B. Goodenough, W. Graper, F. Holtzberg, D. L. Huber, R. A. Lefever, J. M. Longo, T. R. McGuire, and S. Methfessel, "Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds", p 131, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1970.
12. F. S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds", p3, Pergamon Press, Braunschweig, (1970).
13. Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, and Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **63**, 237(1986).
14. L. Fournes, Y. Potin, J. C. Grenier, G. Demazeu and M. Pouchard, *Solid State Comm.*, **62**, No.4, 239(1987).
15. J. Mizusaki, T. Sasamoto, W. R. Cannon, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 247(1983).
16. J. Hombo, Y. Matsumoto, and T. Kawano, *J. of Solid State Chem.*, **84**, 138(1990)
17. J. Laplume, *L'onde Electrique*, **35**, 113(1955)
18. J. S. Waugh, *Technical Report, Massachusetts Ins. Tech.*, No. 152 (1960)