

Brownmillerite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구

윤성현* · 양주일

군산대학교 자연과학대학 물리학과, 군산시 미룡동 산68, 573-701

김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861-1, 136-702

(2004년 4월 1일 받음, 2004년 4월 18일 최종수정본 받음)

Brownmillerite형 산화물 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의 결정학적 및 자기적 성질을 알아보기 위해 x-선회절 분석법과 Mössbauer 분광법을 이용하였다. 먼저 적정 조성의 전구체(precursor)를 합성한 후 산소가 결핍된 분위기에서 열처리함으로써 여분의 산소가 제거된 다결정 시료분말을 얻었다. Rietveld 방법을 사용한 x-선 분석 결과, 시료의 결정구조는 공간군 *Pcmm* ($x = 0, 0.3$), *Icmm* ($x = 0.5, 0.7, 1.0$)인 orthorhombic 구조를 가지며, Sr의 함량이 증가함에 따라 격자상수가 모두 증가하였다. Néel 온도(T_N) 이하에서의 Mössbauer 스펙트럼은 조성에 관계없이 면적비 1:1인 날카로운 12선이 관측되었다. 분석 결과 이들은 팔면체 자리와 사면체 자리의 Fe 이온에 기인하며 각각 -0.3 mm/s 와 0.4 mm/s 정도의 전기4중극자 분열 값을 갖는 것으로 나타났다. T_N 이상에서의 Mössbauer 스펙트럼은 조성에 관계없이 1.6 mm/s 정도의 전기4중극자 분열 값을 갖는 이중선으로 나타났다. T_N 은 Sr의 함량이 증가함에 따라 760 K에서 710 K까지 단조 감소하였다. 두 공명흡수선의 면적 비는 조성에 관계없이 거의 1:1로 나타났다. Debye온도 분석결과 Fe이온이 사면체자리에서 더 견고하게 결합되어 있음을 알았다.

주제어 : Brownmillerite, Mössbauer 분광학, 음이온 결핍 페롭스카이트

I. 서 론

일반적으로 ABO_3 형태의 조성을 갖는 페롭스카이트 물질은 비화학양론적(non-stoichiometric) 산소의 함량을 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 경우에 따라서는 양이온이 비정상적으로 높은 산화상태[1]를 갖거나 음이온 빈자리(vacancy)가 질서 있게 배열하기도 한다. 따라서 페롭스카이트에서 유도된 물질의 물리적 성질은 광범위하게 조절이 가능한데 이때 물성은 그 결정구조와 직접적으로 관련된다. 산소의 빈자리가 질서 있게 정렬하는 경우에는 정상적인 페롭스카이트와 산소 결핍 페롭스카이트가 혼재된 초 구조(superstructure)를 형성하며 이렇게 형성된 일련의 구조는 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ 의 조성 식으로 표현된다. 이 때 (n-1)개의 BO_6 팔면체 층마다 BO_4 사면체 층이 반복되며 n 값이 ∞ 일 경우 ABO_3 , 2일 경우엔 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 등이 될 수 있다. 따라서 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 구조는 이상적인 페롭스카이트 구조에서 (0k0) 평면마다 <010> 방향으로 두 개의 산소 빈자리가 생성되면서 꼭지점을 공통으로 하는 사면체 자리와 팔면체 자리의 층이 교대로 나타나게 되는데 이를 Brownmillerite 구조라고 한다[2].

실제 Brownmillerite 구조에서는 산소의 빈자리 때문에 산

소원자와 사면체 층의 Fe 원자가 약간씩 이동(shift)하고, 양이온의 이온 반경에 따라 팔면체와 사면체의 축이 b축을 따라 지그재그로 기울어지게 된다. 이에 따라 단위세포는 이상적인 입방체 페롭스카이트의 격자상수를 a_c 라고 했을 때, $a \approx \sqrt{2}a_c$, $b = 4a_c$, $c \approx \sqrt{2}a_c$ 인 orthorhombic 구조를 갖게 된다.

일반적으로 Brownmillerite 구조 물질은 G형 반강자성체로서 높은 Néel 온도를 갖고 있으며 이런 견고한 자기구조는 Brownmillerite 구조 물질을 다양한 물성연구의 모물질로 각광받게 하고 있다. 중성자 회절 실험[3]에 의하면 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 은 공간군이 *Pcmm*으로 Fe^{3+} spin은 c축을 향하고 있으며 T_N 은 730 K정도인 것으로 알려져 있다. 반면 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 의 경우 공간군은 *Icmm*이며 T_N 은 715 K 정도이나 1000 K 이상에서 cubic 구조로의 두 번째 상전이가 발생하는 것으로 알려져 있다[4]. 하지만 현재까지 Brownmillerite 구조의 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 와 $\text{CaFeO}_{2.5}$ 에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔음에 비해 이들의 고용체에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없었다. 최근 Nemudry 등[5]은 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ 의 전기화학적 산화반응 연구를 통해 $x = 0.5$ 부근에서 miscibility gap이 존재한다고 발표해 균일한 고용체의 제조가 힘들다고 알려졌다. 본 연구에서는 Brownmillerite 구조 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ 를 x의 전 영역에서 균일한 고용체로 합성하고 그 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다.

*Tel: (063) 469-4562, E-mail: shyoon@kunsan.ac.kr

II. 실험 방법

실험에 사용한 시료는 통상적인 고상소결법(solid-state sintering)으로 직접 합성하였다. 우선 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5+y}$ 계에 해당하는 조성의 전구체(precursor)를 만들기 위해 고순도의 CaCO_3 , SrCO_3 , 그리고 Fe_2O_3 분말을 적정 당량비로 혼합한 후 900°C 에서 6시간 calcination 시켰다. 이를 다시 마노에 곱게 갈아 알약모양으로 만들고 공기 중 1200°C 에서 3일간 2회 반복 열처리하였다. 마지막으로 여분의 산소를 제거하기 위해 아르곤 분위기(산소분압 $P_{\text{O}_2} < 10^{-6}$ atm)하에서 2일간 1050°C 에서 소결 처리하였다.

합성된 시료의 결정구조를 알아보기 위하여 x-선회절 분석을 실시하였다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 분광기를 이용하여 얻었고 감마선원으로는 Rhodium 금속에 확산시킨 15 mCi의 ^{57}Co 를 실온상태에서 사용하였다.

III. 결과 및 논의

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)에 대한 XRD 실험결과 얻어진 회절패턴을 Fig. 1에 나타냈으며 이는 이미 밝혀진 Orthorhombic Brownmillerite 구조에 대한 전형적인 회절패턴[6, 7]과 잘 일치한다. 보다 정밀한 시료의 결정구조와 이온들의 결합거리, 결합각도 등을 알아보기 위하여 GSAS 분석 프로그램[8]을 이용하여 분석하였다. 분석과정에서 공간군은 $Pcmm$ ($x=0, 0.3$), $Icmm$ ($x=0.5, 0.7, 1.0$)으로 하고 산란피크의

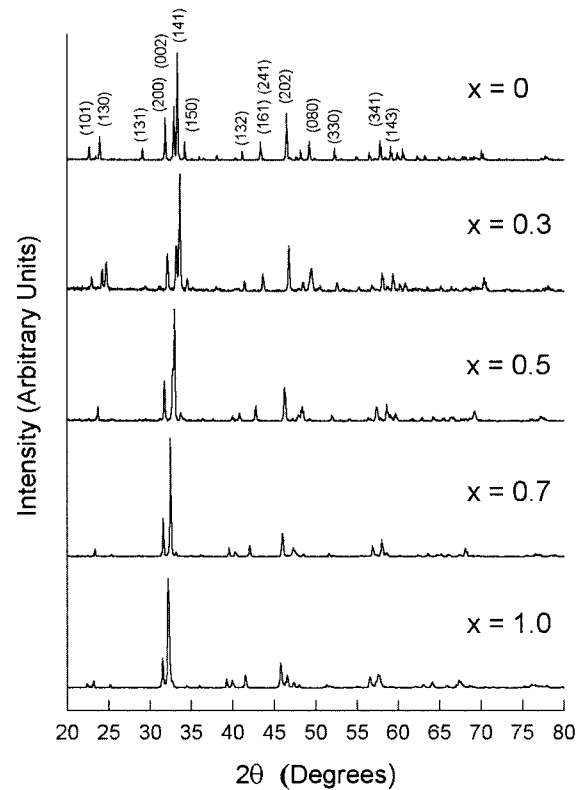


Fig. 1. XRD patterns for $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$).

선형은 Pseudo-Voigt 형 함수(GSAS에서 제공되는 CW 선형 함수 2번)를 이용했다. 또한 Sr/Ca 원자분포에는 어떠한 질서도 존재하지 않고 산소의 점유도(occupancy)는 시료의 화학

Table I. Structural parameters, bonding lengths, and bonding angles for $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ at room temperature (space group : $Pcmm$ for $x=0, 0.3$, and $Icmm$ for $x=0.5, 0.7, 1.0$)

x		0	0.3	0.5	0.7	1.0
Lattice Parameters (Å)	a	5.5994	5.6069	5.6211	5.6505	5.6721
	b	14.7687	14.7817	15.0244	15.3593	15.6012
	c	5.4275	5.4295	5.4564	5.5002	5.5341
Bond lengths (Å)	Fe(B)-O	1.920×2	1.869×2	1.968×4	1.976×4	1.989×4
		2.022×2	2.058×2			
		2.075×2	2.144×2	2.128×2	2.180×2	2.157×2
	Fe(A)-O	1.805×2	1.880×2	1.848×2	1.791×2	1.899×2
		1.947	1.941	1.965	2.05	1.930
		1.863	1.769	1.842	1.905	1.875
O-Fe(B)-O	87.0	87.9	87.7	88.2	88.2	
	88.4	81.7	88.7	88.4	89.2	
	88.6	87.0				
Bond angles (°)	O-Fe(A)-O	123.2	124.8	127.7	137.8	136.5
		106.8	110.3	104.8	101.1	108.8
		107.2	103.6	112.3	103.2	110.2
		104.3	101.1	102.2	111.6	102.5
	Fe(A)-O-Fe(A)	126.8	139.7	135.2	129.5	126.0
	Fe(A)-O-Fe(B)	140.8	140.6	144.3	138.1	132.0
Fe(B)-O-Fe(B)	163.1	173.2	168.5	161.9	150.4	

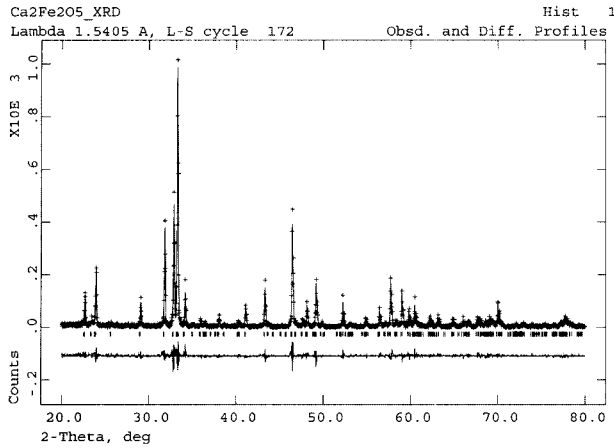


Fig. 2. Observed (···), calculated (—), and difference curves in the XRD profile for CaFeO_{2.5}.

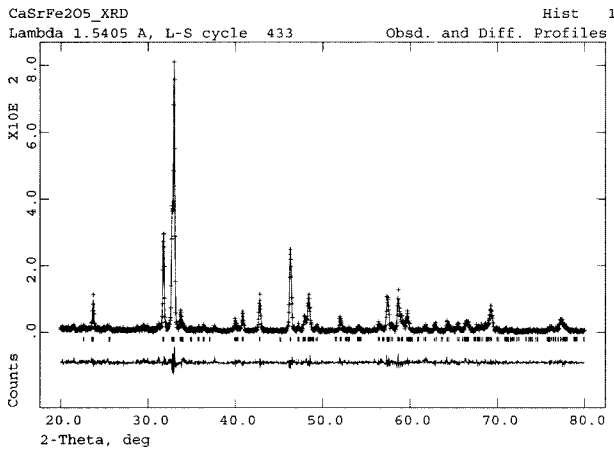


Fig. 3. Observed (···), calculated (—), and difference curves in the XRD profile for Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}.

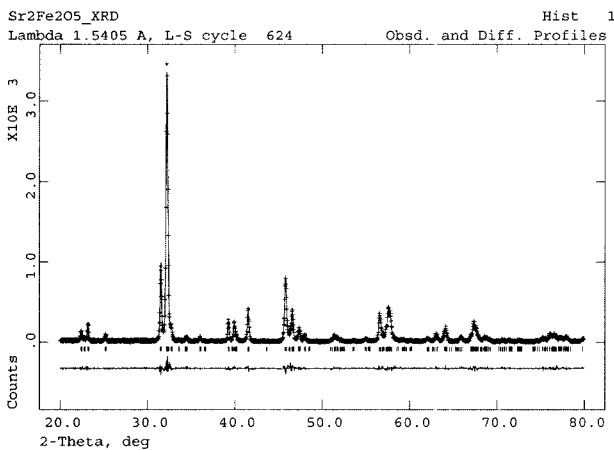


Fig. 4. Observed (···), calculated (—), and difference curves in the XRD profile for SrFeO_{2.5}.

식대로 사면체자리의 절반이 산소결합이 있는 것으로 가정하였다. 격자상수와 Fe 이온을 중심으로 한 결합거리, 그리고

Table II. Measured XRD pattern for CaFeO_{2.5}

h	k	l	2θ (°)	Iexp
1	0	1	22.68	14.1
1	3	0	23.92	13.1
1	3	1	29.08	9.3
2	0	0	31.80	37.4
0	0	2	32.84	45.1
1	4	1	33.28	100.0
1	5	0	34.16	15.3
1	3	2	41.08	6.9
1	6	1	43.32	17.6
2	0	2	46.44	46.4
2	2	2	48.12	9.0
0	8	0	49.20	18.1
3	3	0	52.24	10.4
3	4	1	57.72	20.9
1	4	3	59.00	16.1
2	8	0	59.84	8.9
0	8	2	60.48	11.3

결합각도를 Table I에 정리했고, $x=0, 0.5, 1.0$ 에 대한 분석 결과를 각각 Fig. 2와 3, 그리고 4에 나타냈다. 회절피크의 상대적 세기가 약 10% 이상인 경우에 대한 피크의 위치와 상대적 세기를 Table II에 나타냈다. 공간군 *Pcmm*은 같은 62번의 *Pnma*와 동일한 orthorhombic 구조이지만, 격자상수 a 가 c 보다 크다는 차이점을 볼 수 있다.

Table I을 보면 Ca 이온이 Sr에 의해 대체됨에 따라 격자상수가 점차 증가함을 볼 수 있는데, 이는 Sr과 Ca의 이온 반경이 12배위 자리에서 각각 2.15 Å과 1.98 Å으로 Sr 이온반경이 훨씬 더 크기 때문이다[9]. Table I에서 보는 바와 같이 사면체 자리와 팔면체 자리 모두 상당히 찌그러져 있음을 알 수 있다. Sr이 Ca를 치환함에 따라 팔면체 자리의 평균적인 결합거리 Fe(B)-O가 늘어나는데 특히 b 축 방향으로의 길이가 ac 평면상에서의 그것보다 훨씬 길어서 팔면체의 찌그러짐이 현저하다. 사면체 자리의 평균적인 결합거리는 조성에 대해 주목할만한 경향성을 보이지 않는다. 하지만 b 축 방향의 결합각도 O-Fe(A)-O가 123.2°에서 약 137°까지 점차 증가하는데, 이는 반경이 큰 Sr 이온의 함량이 늘어남에 따라 사면체 자리의 중심에 있던 Fe³⁺ 이온이 산소 빈자리 쪽으로 미세하게 치우침을 나타낸다. Sr의 함량이 늘어남에 따라 자성원자간의 결합각도 Fe-O-Fe는 $x=0$ 의 경우를 제외하고 미세하게 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 산소를 중심으로 한 전이금속의 결합각도가 180°일 때 초교환 상호작용이 가장 강한 것으로 알려져 있다. 하지만 Sr 치환에 따른 이런 결합각도의 변화는 자기적 상호작용에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단되며 오히려 격자상수에 따른 자성원자간의 거리 변화가 훨씬 지배적인 요소인 것으로 보인다. 결합각도와 결합거리로 볼 때, FeO₄ 사면체 자리도 상당히 왜곡

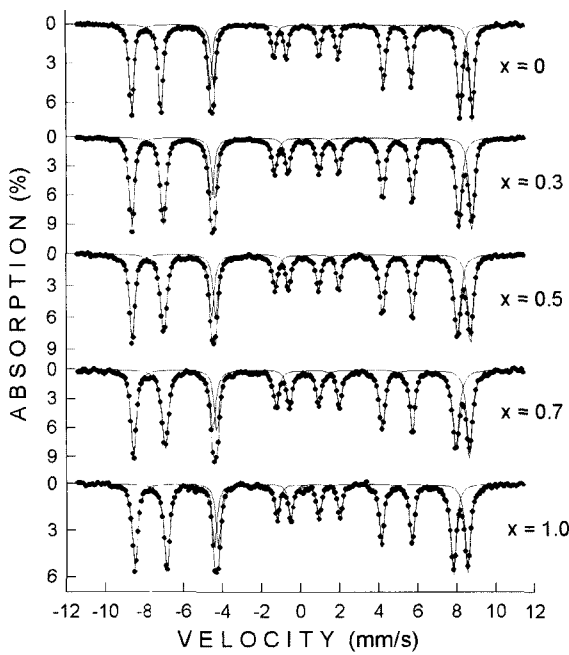


Fig. 5. Mössbauer spectra of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) at 80 K (Outer subspectra corresponds to the octahedral site).

되어 있음을 알 수 있다. FeO_4 사면체가 찌그러지지 않은 경우, 4개의 Fe(A)-O 결합길이는 모두 같고 결합각도 O-Fe(A)-O는 109.47° 가 되어야 한다. Brownmillerite 구조가 꼭지점을 공유하는 구조이므로 이런 사면체의 왜곡은 필히 상당한 크기의 팔면체의 왜곡을 동반한다. 이로부터 상당한 크기의 전기장극자분열 값의 출현을 예상할 수 있다.

합성된 시료의 미세적 자기 특성을 알아보기 위하여 Mössbauer 분석실험을 80 K부터 760 K 온도구간에 걸쳐 실시하였다. Fig. 5에 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의 80 K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 나타냈으며 대표적 초미세 매개변수를 Table III에 정리했다. 양쪽 끝의 조성 $x = 0, 1.0$

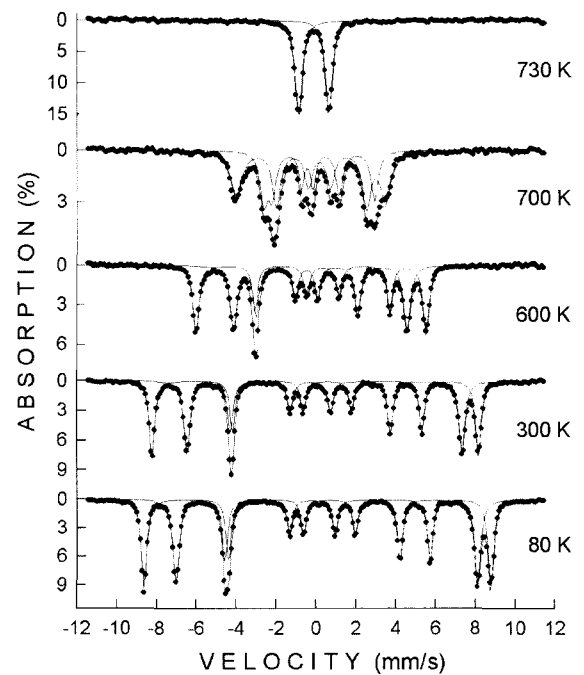


Fig. 6. Mössbauer spectra of $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ at various temperatures ranging from 80 K to Néel temperature.

에 대한 초미세 매개변수는 이미 발표된 선행연구[10, 11]의 결과와 일치한다. 전체적으로 T_N 아래에서의 Mössbauer 스펙트럼은 모두 사면체 자리(A-자리)와 팔면체 자리(B-자리)의 Fe 이온에 기인하는 두 종류의 날카로운 6선 형태를 보이고 있으며 T_N 이상에서는 상자성 이중선이 나타난다. 온도에 대한 스펙트럼의 변화양상이 조성 x 에 관계없이 모두 동일하였으며 대표적으로 $x = 0.3$ 의 경우를 Fig. 6에 나타냈다.

Table III에 의하면 80 K에서의 초미세자기장 값은 Sr의 함량이 증가함에 따라 미소하게 감소하고 있으나, 이는 모두 팔면체자리와 사면체자리의 Fe^{3+} 이온의 전형적인 초미세자기장

Table III. Mössbauer parameters at 80 K and 300 K for $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). (A: tetrahedral site, B: octahedral site; H_{hf} : hyperfine fields, ΔE_Q : quadrupole splitting, δ : isomer shift)

x	site	80 K				300 K				T_N (K)
		H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	I_A/I_B	H_{hf} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	I_A/I_B	
0	A	476	0.35	0.17	1.02	434	0.36	0.06	1.03	760
	B	541	-0.27	0.35		510	-0.27	0.24		
0.3	A	471	0.36	0.17	1.06	429	0.36	0.06	1.08	730
	B	541	-0.30	0.36		509	-0.30	0.25		
0.5	A	468	0.35	0.17	1.09	427	0.35	0.06	1.13	720
	B	538	-0.33	0.36		506	-0.32	0.26		
0.7	A	463	0.33	0.16	1.07	425	0.33	0.06	1.12	715
	B	535	-0.33	0.37		504	-0.32	0.25		
1.0	A	456	0.31	0.15	1.02	418	0.30	0.06	1.11	710
	B	530	-0.36	0.37		496	-0.35	0.27		

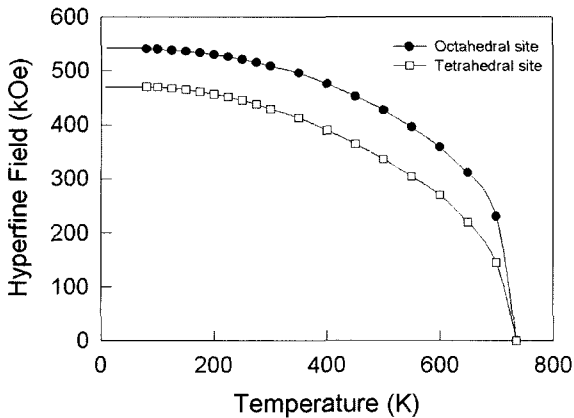


Fig. 7. Magnetic hyperfine fields for the octahedral and the tetrahedral sites in $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$ as a function of temperature. The solid lines represent the Brillouin curves for $S=5/2$.

값들이다. 자기적 상호작용이 매우 견고하여 T_N 은 710 K~760 K로 매우 높게 나타났다. Table III에서 보는 바와 같이 T_N 값은 Sr의 함량이 증가함에 따라 단조 감소함을 알 수 있다. 하지만 $x = 0.7\sim 1.0$ 에서는 오차의 범위(± 5 K)내에서 거의 일정한 값을 나타냈다. 저온에서의 초미세자기장과 T_N 의 감소는 동일한 근원을 갖고 있는 것으로 보인다. x-선 회절실험 결과 Sr의 함량이 증가하면 격자상수가 늘어나는 것으로 나타났다. 자성원자간의 거리가 멀어지면 초교환 상호작용이 약해진다. 이는 다시 자성원자의 자발적 스핀정렬을 약화시키고 결국 T_N 을 낮추는 동시에 평균스핀 $\langle S \rangle$ 를 감소시킨다. Fe^{3+} 이온의 경우 초미세자기장은 스핀 $\langle S \rangle$ 에 비례하는 것으로 알려져 있다[12]. Fig. 7은 $x=0.3$ 의 사면체와 팔면체 자리의 온도에 따른 초미세 자기장의 변화를 보여준다. 그림에서 실험 값은 $S=5/2$ 경우의 Brillouin 곡선과 어느 정도 일치하고 있지만 결정구조 분석에서 Fe-O-Fe 결합각도가 모두 $130\sim 170^\circ$ 정도로 G형 반강자성체이지만 다양하고 복잡한 자기적 교환상호작용이 존재할 것으로 보인다.

Table III에 의하면 모든 조성에서 팔면체자리와 사면체자리의 전기4중극자분열 값은 온도에 관계없이 각각 -0.3 mm/s와 0.4 mm/s 정도인 것으로 나타났다. T_N 이하에서 평균적 전기4중극자 분열 값이 0이 아니라는 사실은 초미세 자기장의 방향과 전기장기울기(EFG)의 주축 방향이 임의로 분포되어 있지 않음을 의미하며 이는 본 시료 물질이 층상구조를 갖는다는 사실에 기인한다. T_N 이상에서의 전기4중극자분열 값은 조성에 관계없이 대략 1.6 mm/s 정도로 매우 큰 것으로 나타났다. 이런 상당한 큰 크기의 전기4중극자분열 값은 팔면체자리와 사면체자리가 상당히 왜곡되어있음을 의미한다. 이는 앞서의 x-선 회절분석 결과와도 일맥상통한다. 80 K에서의 팔면체와 사면체의 이성질체이동 값은 각각 0.36 mm/s, 0.17 mm/s 정도로 Fe 이온이 +3가 상태로 결합하고 있으며

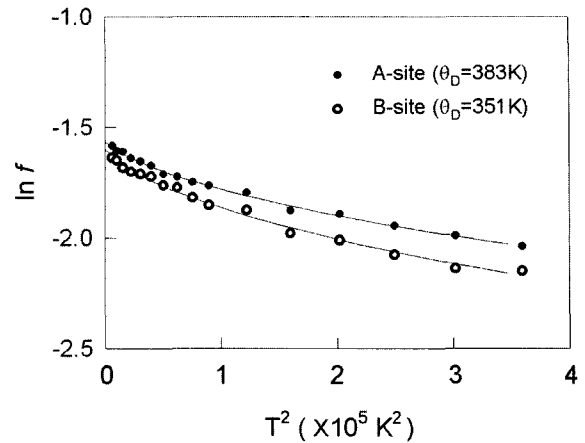


Fig. 8. Natural logarithm of the absorption area as a function of T^2 for the octahedral and the tetrahedral sites for $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.5}$. The solid lines were calculated using eq. (1).

산소의 빈자리에 의해 Fe^{4+} 이온은 생성되지 않았음을 알 수 있다.

두 공명흡수선의 면적 비는 조성에 관계없이 거의 1:1을 나타내고있는데 이러한 양상은 $0.95T_N$ 정도의 높은 온도까지 그대로 유지되고 있으며 이는 한 조성에서 사면체자리와 팔면체자리의 Debye 온도의 차이가 크지 않음을 의미한다. Debye 온도는 원자가 격자에 얼마나 강하게 결합되어 있는가의 척도로서 되튐없는 확률 f 에 관한 식에 Debye 모델을 적용하면 다음과 같다[13].

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k_B\Theta_D} \left\{ 1 + \frac{4T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (1)$$

여기서 E_R 은 되튐에너지, k_B 는 Boltzmann 상수, Θ_D 는 Debye 온도이다. 스펙트럼의 공명흡수 면적 A 는 되튐없는 확률 f 에 비례하므로 $\ln A = \ln f + \text{상수}$ 의 형태로 쓸 수 있다. 각 온도에서의 흡수면적을 위 식에 대해 최소자승법으로 fitting 하면 Debye 온도를 구해낼 수 있다. 이 분석을 통해 table IV와 같이 Debye 온도를 결정하였으며 대표적으로 Fig. 8에 $x=0.3$ 일 때 T^2 에 대한 흡수면적 자연log 값의 그래프를 나타냈다.

Table IV에서 명백한 바와 같이 $x=1.0$ 인 경우를 제외하고 Sr의 함량이 늘어나면 Debye 온도가 점차 감소함을 알 수 있다. 이것으로 미루어볼 때, 원자간의 거리가 멀어지면 Debye 온도가 감소하며 결국 원자간의 결합력이 약화됨을 알 수 있다. 또한 한 조성에서도 사면체자리의 Debye 온도가 팔면체자리의 Debye 온도보다 더 높는데 이는 사면체자리의 Fe-O 결합길이보다 팔면체자리의 결합길이 더 길다는 Table I의 결정학적 결과와도 일맥상통한다. 즉, FeO_6 팔면체가 이루는 공간이 FeO_4 사면체가 이루는 공간보다 더 크며 Fe이온

Table IV. Debye temperatures Θ_A and Θ_B for $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)

x	Θ_A (K)	Θ_B (K)
0	434	412
0.3	383	351
0.5	375	342
0.7	354	317
1.0	395	326

은 사면체자리에서 더 견고하게 결합되어 있음을 의미한다. 하지만 $x = 1.0$ 인 경우엔 다시 Debye 온도가 다소간 증가했으며 사면체 자리와 팔면체 자리간의 Debye 온도의 차이도 커진 것으로 나타났다.

IV. 결 론

Brownmillerite형 산화물 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)의 결정학적 및 자기적 특성을 알아보기 위해 무산소 상태의 고상소결법으로 다결정 시료를 합성하였다. x-선 회절을 통한 결정구조 분석 결과 합성된 시료는 모두 orthorhombic 구조임을 확인하였다. 공간군은 $x = 0, 0.3$ 의 경우 $Pcmm$, $x = 0.5, 0.7$, 그리고 1.0 의 경우 $Icmm$ 이다. Sr이 Ca를 치환함에 따라 격자상수가 점차 증가하였으며 사면체 자리나 팔면체 자리 모두 상당히 찌그러져 b축 방향으로 늘어난 형태였다. 결합거리나 O-Fe-O 결합각도는 조성비 x 에 따라 미세하게 증가하는 경향을 보였고 거꾸로 F-O-Fe 결합각도는 대체로 감소하는 것으로 나타났다.

Mössbauer 분석 결과 모든 조성에 대해 T_N 이하에서 날카로운 12선의 Lorentzian 공명흡수선이 나타났으며 각각 사면체 자리와 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온에 기인한 것임을 알 수 있었다. 모든 조성에서 팔면체자리와 사면체자리의 전기4중극자분열 값은 온도에 관계없이 각각 -0.3 mm/s 와 0.4 mm/s 정도인 것으로 나타나 Fe 이온의 주변원자 배치가 매우 왜곡되어 있음을 보여주었다. 80 K에서의 팔면체와 사면체의 이성질체이동 값은 각각 0.36 mm/s , 0.17 mm/s 정도로 Fe 이온이 $+3$ 가 상태로 결합하고 있음을 알 수 있다. T_N 이상에서는

전기4중극자 분열 값이 1.6 mm/s 정도인 상자성 이중선이 관측되었다. T_N 은 Sr의 함량이 늘어남에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다.

두 공명흡수선의 면적 비는 조성에 관계없이 거의 1:1로 나타났다. Debye온도 분석결과 Sr의 치환량이 증가함에 따라 Debye 온도가 점차 감소하였다. 하지만 $x = 1.0$ 의 경우 다시 Debye 온도가 증가했다. 또한 사면체자리의 Debye 온도가 팔면체자리의 Debye 온도보다 더 높았으며 Fe이온이 사면체 자리에서 더 견고하게 결합되어 있음을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구지원사업(R05-2001-000-00128-0)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] G. Demazeau, B. Buffat, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **45**, 88 (1982).
- [2] C. N. R. Rao, and B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, VCH Publishers, Inc., New York (1995), pp. 46-48.
- [3] T. Takeda, Y. Yamaguchi, S. Tomiyoshi, M. Fukase, M. Sugimoto, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 446 (1968).
- [4] S. Shin, M. Yonemura, and H. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 947 (1979).
- [5] A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov, and R. Schollhorn, *J. Solid State Electrochem.* **5**, 450 (2001).
- [6] Powder Diffraction File, 46-0480, JCPDS, Swartmore 1985.
- [7] Powder Diffraction File, 46-0478, JCPDS, Swartmore 1985.
- [8] A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System*, Report No. LAUR-86-748 (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1990).
- [9] R. D. Shannon, and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- [10] R. W. Grant, *J. Chem. Phys.* **51**, 1156 (1969).
- [11] T. C. Gibb, and M. Matsuo, *J. Solid State Chem.* **86**, 164 (1990).
- [12] F. K. Lotgering, R. P. van Staplele, G. H. A. M. van der Steen, and J. S. van Wieringen, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
- [13] H. N. Oak, K. S. Baek, E. C. Kim, and C. S. Kim, *Phys. Rev.* **B48**, 3212 (1993).

Crystallographic and Magnetic Properties of Brownmillerite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$)

Sunghyun Yoon* and Ju-Il Yang

Department of physics, Gunsan national university, Gunsan 573-701, Korea

Chul Sung Kim

Department of physics, Kookmin university, Seoul 136-702, Korea

(Received 1 April 2004, in final form 18 April 2004)

Crystallographic and magnetic properties for Brownmillerite-type oxides $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) were investigated using x-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy. Polycrystalline samples were prepared by conventional solid-state reaction method. Information on exact crystalline structures, lattice parameters, bond lengths and bond angles were obtained by refining their XRD profiles using a Rietveld method. The crystal structures were found to be all orthorhombic with space group *Pcmn* ($x = 0, 0.3$) and *Icmm* ($x = 0.5, 0.7, 1.0$). The lattice parameters increased monotonically with increasing Sr concentration. Both the tetrahedral and the octahedral sites were considerably distorted and elongated along *b*-axis. While bond lengths and bond angles O-Fe-O tend to increase minutely with the increase of Sr content, bond angles Fe-O-Fe decreased accordingly. The Mössbauer spectra showed two sets of sharp sextets originating from ferric ions occupying the tetrahedral and the octahedral sites under the magnetic transition temperature T_N . Regardless of the compositions x , the electric quadrupole splittings were -0.3 mm/s and 0.4 mm/s for the octahedral and the tetrahedral site, respectively. Above T_N , the Mössbauer spectra showed the paramagnetic doublets whose electric quadrupole splittings were about 1.6 mm/s, irrespective of compositions x . T_N was found to decrease monotonically with the increase of Sr concentration. Ratios of absorption area for the two sites were almost 1:1 up to as high as $0.95T_N$ for all x . The result of the Debye temperature indicated that the inter-atomic binding force for the Fe atoms in the tetrahedral site was stronger than that for the octahedral site.

Key words : Brownmillerite, Mössbauer spectroscopy, Anion deficient perovskite