

혼합원자가 $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$)계의 비화학량론과 물성 연구

閔智榮 · 盧權善 · 呂鐵鉉
연세대학교 이과대학 화학과
(1994. 9. 3 접수)

Study of Nonstoichiometry and Physical Properties of the Mixed Valency $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) System

Ji Young Min, Kwon Sun Roh, and Chal Hyun Yo
Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received September 3, 1994)

요 약. $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$)계의 고용체 시료를 1200°C 와 대기압하에서 합성하였다. X-선 회절 분석, 열분석, Mohr염 분석 및 Mössbauer 분광분석을 수행하여 합성된 고용체의 구조들을 규명하고 전기 전도도를 측정하여 물성에 관한 논의를 하였다. X-선 회절 분석 결과 $x=0.00, 0.25$ 및 1.00 인 조성계들은 사방정계이고, $x=0.50$ 과 0.75 인 조성계들은 입방정계이다. 입방세포로 환산된 격자부피는 x 값이 증가함에 따라 증가한다. Mohr염 적정으로 고용체내의 Fe^{4+} 이온의 몰비 또는 τ 값을 결정하고 전기 중성화 조건에 의해 산소 비화학량 또는 y 값을 계산하여 비화학량론적 화학식을 설정한다. Fe 이온의 혼합원자가 상태, 산소 배위상태 및 공유 결합성을 Mössbauer 분광분석 결과와 관련하여 논의한다. 전기전도도의 활성화 에너지는 $-100 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위와 대기압하에서 τ 값에 의존하였다. 시료의 Mössbauer 스펙트럼과 전기전도도를 비화학량론적 화학조성과 관련시켜 논의하였다.

ABSTRACT. A series of samples of solid solutions in the $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) system has been prepared at 1200°C under an atmospheric air pressure. The structures of solid solutions are studied by X-ray diffraction, thermal, Mohr salt, and Mössbauer spectroscopic analyses. Their physical properties are also discussed with the electrical conductivities. X-ray diffraction data for the compositions of $x=0.00, 0.25$, and 1.00 are assigned to the orthorhombic and the compositions of $x=0.50$ and 0.75 to the cubic systems. The lattice volume reduced to cubic cell increases with the x value. The mole ratio of Fe^{4+} ion in the solid solution or τ value is determined by the Mohr salt titration. Oxygen vacancy or y value is calculated by using the electroneutrality condition, and the nonstoichiometric chemical formulas of the system are formulated from the x , τ , and y values. The mixed valency state of Fe ions, the oxygen coordination, and covalent bond character are discussed with the Mössbauer spectroscopic data. The activation energy of the electrical conductivities depends on the τ value in the temperature range of -100°C to 600°C under the air pressure. The Mössbauer spectrum and electrical conductivity of the solid solutions are discussed with nonstoichiometric chemical compositions.

서 론

ABO_3 의 화학식을 가지는 페롭스카이트형 고체산화물은¹⁻⁷ B 이온의 혼합원자가 상태와 산소 비화학량에 기인한 전기전도성, 자기적 성질, 촉매성 및

강유전성 등으로 다양한 산업적 응용성을 갖는다. $AFeO_{3-y}$ (A =rare-earth metal)의 화학식을 가지는 오르토펜라이트 화합물은⁸ 4개의 페롭스카이트 단위로 구성된 단위세포들을 갖는다. 단위세포내에

서 팔면체를 구성하는 산소 이온들은 A 이온의 작은 이온반경으로 인해 c-축과 ab 평면으로부터 약간 벗어난 위치에 배열되어 팔면체는 c-축에서 기울어지게 되고 기울어짐의 정도는 A 이온의 크기에 의존한다. A 이온의 이온반경이 큰 경우 기울어짐의 정도는 작아 궤도함수의 겹침이 증가하여 철이온들은 산소를 매개($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$)로 강한 초교환 상호작용(superexchange interaction)을 하므로^{9,10} 강한 반강자성(antiferromagnetism)이 나타난다. A 이온의 이온반경이 작은 경우 팔면체는 c-축을 중심으로 크게 기울어지므로 철이온간의 궤도함수의 겹침은 감소하여 약한 강자성(weak ferromagnetism)이 나타난다. 희토류 금속의 이온반경이 가장 작은 Lu- FeO_3 화합물은 가장 낮은 Néel 온도(623 K)를, 이온반경이 가장 큰 La FeO_3 화합물은 가장 높은 Néel 온도(750 K)를 나타낸다. 본 연구계의 $x=0.00$ 에 대응하는 Eu FeO_3 Néel 온도는 662 K이다⁸.

Sr FeO_{3-x} 계의 구조는 Takano 등에^{11,12} 의하여 연구되었고 산소 비화학량인 y 값이 증가함에 따라 입방정계에서 정방정계 및 사방정계로 변형된다. y 값이 감소됨에 따라 전기전도도는 급격히 증가하는데 MacChesney 등은^{13,14} 이러한 현상을 격자 간격의 감소에 의한 철이온의 t_{2g} 궤도함수와 산소의 P_r 궤도함수간의 증가된 겹침에 의한 것으로 설명하였고 자기적 성질의 연구결과 Sr $\text{FeO}_{2.50}$ 과 Sr $\text{FeO}_{3.00}$ 의 Néel 온도는 각각 715 K와 130 K임을 보고하였다.

Shimony 등은^{15,16} Sr $_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 계에 관한 연구에서 Mössbauer 분광분석을 수행하여 $0.30 \leq x \leq 1.00$ 의 조성에서 철이온은 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온들의 혼합 원자가 상태를 이루며 Fe^{4+} 이온은 전기전도도를 증가시킨다는 것을 보고하였다. Battle 등¹⁷은 진공에서 Sr $_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$ 계의 X-선 회절 분석과 자기측정을 수행하여 결정구조, 배위상태 및 자기구조(magnetic structure)를 규명하였다.

본 연구실에서는 Ca $_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 계의¹⁸ 연구를 수행하여 결정계는 모든 조성에서 사방정계이고 Mössbauer 분광분석으로부터 산소공위에 의한 철이온의 배위상태는 사면체(tetrahedron)임을 제안하였다. 또한 Ba $_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 계에서는^{19,20} 모든 조성에서 삼각뿔(square pyramidal)임을 보고하였다. Roomalen 등²¹ SrMnO $_3$ -y계의 연구에서 Mn 이온은

삼각쌍뿔(trigonal bipyramidal)와 팔면체(octahedron)로 배위되었음을 보고하였다.

본 연구에서는 Sr $_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$)계의 x 값을 변화시키면서 나타나는 구조 변화와 물성을 규명하고자 한다. 각 고용체를 공침법으로 합성하고 X-선 회절 분석을 수행하여 고용체 형성을 확인하고 결정구조를 규명한다. 철이온의 혼합원자가 상태를 결정하기 위해 Mohr염 적정을 수행하고 그 결과로부터 비화학량론적 화학식을 설정한다. Mössbauer 분광분석과 전기전도도를 측정하여 스펙트럼과 전기전도 메커니즘을 비화학량론적 화학조성과 관련시켜 논의한다.

실 험

Sr $_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 계의 $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$ 및 1.00에 해당하는 고용체를 제조하기 위해 출발물질(starting material)로서 Eu $_2\text{O}_3$ (Aldrich Chemical Co., 99.9%), SrCO $_3$ (Rare Metallic Co., 99.9%), Fe(NO $_3$) $_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co., 99.9%)을 사용하였다. 고용체의 각 조성에 따라 출발물질들을 적정량 평량하여 그 혼합물을 묶은 질산에 용해시킨 후 건조시키고, 질산염을 분해하기 위하여 800 °C에서 약 3시간 동안 가열하였다. 얻어진 흑색 분말을 마노막자(agate mortar)에서 잘 갈고 1200 °C와 대기압하에서 4시간 동안 열처리하였다. 균일한 조성의 고용체를 제조하기 위하여 1200 °C에서 24시간 소결하고 급냉시켰다. 위의 과정을 반복 수행하여 시료를 제조한 후 X-선 회절 분석으로 고용체 형성을 확인하였다.

시료의 결정구조를 규명하기 위해 사용된 X-선 회절 분석기는 PHILIPS pw 1710 Diffractometer이고 광원은 파장이 1.5406 Å인 CuK $_{\alpha}$ 선이다. 격자상수(lattice parameters), 격자부피(lattice volume), 환산 격자부피(reduced lattice volume) 및 결정계(crystal system)를 확정하였다.

열분석은 물성을 측정하는 온도구간에서 상전이를 관측하기 위하여 수행하였다. 사용된 열분석기는 Rigaku PTC-10A(CN 8081 B1)이었다. 각 조성의 스펙트럼에서 피크를 관측할 수 없으므로 시료의 상 변화는 존재하지 않는다.

고용체내에서 Fe 이온의 혼합원자가 상태를 결정하기 위해 Mohr염 적정을 수행하였다. 시료를 1/3 부피 퍼센트 염산용액에 넣고 과량의 Mohr염 용액을 가하여 가열하여 녹이고 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ 용액으로 적정하였다. 그 결과는 높은 재현성을 나타내며 측정값으로부터 산소공위의 양과 비화학량론적 화학식을 설정하였다.

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

전기전도도는 4단자 직류법(four probe, D.C technique)을 이용하여 -100~600 °C의 온도영역과 대기압하에서 측정하였다. 사용된 시료는 3 ton/cm²으로 가압하여 성형된 펠렛시료를 분말시료의 합성과 같은 조건에서 열처리한 것이다. Laplume 식을 이용하여 계산된 전기전도도를 Arrhenius 도식하고 그 기울기로부터 활성화에너지를 구하며 비화학량론적 화학식과 관련하여 전기전도 메커니즘을 제안한다.

결과 및 고찰

$Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-x}$ 로 표현되는 비화학량론적 화학식을 가지는 페롭스카이트 산화물계의 x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.00에 대응하는 고용체 시료를 1200 °C와 대기압하에서 합성하였다.

고용체의 결정구조를 규명하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하였으며 x값에 따른 격자상수(lattice parameters), 환산 격자부피(reduced lattice volume) 및 결정계(crystal system)를 Table 1에 수록하였다. x=0.00과 0.25의 조성들은 오르토펠라이트형 사방정계이며, x=0.50과 0.75의 조성들은 이상적인 페롭스카이트 구조인 입방정계이다. 오르토펠라이트형 결정구조는 4개의 페롭스카이트 단위가 뒤틀리어(distorted) 하나의 사방정계 단위세포를

Table 1. Lattice parameters, reduced lattice volume, and crystal system for the $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-x}$ system

x value	Lattice parameters (Å)			Reduced lattice volume (Å ³)	Crystal system
	a	b	c		
0.00	5.338	5.564	7.648	56.79	orthorhombic
0.25	5.380	5.534	7.662	57.04	orthorhombic
0.50	3.855	—	—	57.32	cubic
0.75	3.866	—	—	57.81	cubic
1.00	11.03	7.740	5.480	58.48	orthorhombic

이루는 변형된 페롭스카이트 구조로, $EuFeO_{3.00}$ 에서 Eu^{3+} 이온은 12개의 동등한 산소이온의 배위를 가지지 못하고 8개의 첫번째 최근접 산소이온(first nearest oxygen ion)과 4개의 두번째 최근접 산소이온(second nearest oxygen ion)의 배위를 갖는다. 작은 이온반경(1.120 Å)을 갖는 Eu^{3+} 이온을 이온 반경(1.44 Å)이 큰 Sr^{2+} 이온으로 치환하는 경우 첫번째 최근접 산소이온과 Sr^{2+} 이온간의 결합거리는 증가하는 반면 두번째 최근접 산소이온과의 결합거리는 감소하여 이론적인 12개의 산소이온의 배위에 접근하게 된다. 따라서 x=0.50의 조성부터 이상적인 페롭스카이트 구조인 입방정계를 나타내었다. x=1.00의 조성은 입방정계와 유사한 X-선 회절 스펙트럼을 유지하나 상대적 세기가 작은 피크들이 존재하고 피크들의 비대칭성으로부터 작은 뒤틀림(distortion)이 존재하므로 결정계는 사방정계이다.

고용체들의 격자부피를 비교하기 위하여 입방세포로 환산된 환산 격자부피를 이용하였다. x=0.00과 0.25의 경우 환산 격자부피는 $V_{red}=a/(2)^{1/2} \times b/(2)^{1/2} \times c/2$ 식과 x=1.00은 $V_{red}=a/(2)^{5/2} \times b/2 \times c/(2)^{1/2}$ 식으로 구하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 환산 격자 부피는 x값이 증가함에 따라 증가한다.

Mohr염 분석으로부터 x값이 증가함에 따라 생성되는 Fe^{4+} 이온의 전체 철이온에 대한 몰비인 τ 값, 전기중성화 조건인 $y=(x-\tau)/2$ 식으로 계산한 산소 비화학량 또는 y값 및 x, τ , y값들로부터 설정한 비화학량론적 화학식을 Table 2에 나타내었다. 또한 x값의 변화에 따른 τ 값과 y값의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. x=0.00은 화학량론적 화학식을 가지며 x=0.25~1.00은 산소공위의 존재로 인하여 비화학량론적 화학식을 나타낸다. 본 연구계의 x=1.00에

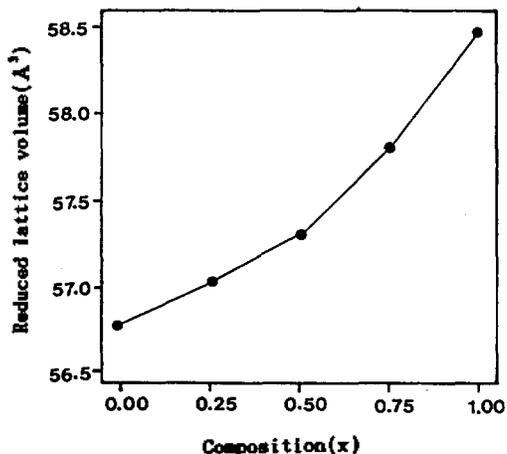


Fig. 1. Plot of reduced lattice volume vs. x value for the $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ system.

Table 2. x , τ , y values, and nonstoichiometric chemical formula for the $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ system

x	τ	y	Chemical formula
0.00	0.00	0.00	$\text{EuFe}^{3+}\text{O}_{3.00}$
0.25	0.21	0.02	$\text{Sr}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Fe}^{3+}_{0.79}\text{Fe}^{4+}_{0.21}\text{O}_{2.98}$
0.50	0.32	0.09	$\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.68}\text{Fe}^{4+}_{0.32}\text{O}_{2.91}$
0.75	0.35	0.20	$\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.65}\text{Fe}^{4+}_{0.35}\text{O}_{2.80}$
1.00	0.46	0.27	$\text{SrFe}^{2+}_{0.54}\text{Fe}^{4+}_{0.46}\text{O}_{2.73}$

해당하는 SrFeO_{3-y} 계는 합성조건에 따라 다양한 비화학량론적 화학조성을 나타낸다. Fournés 등은²² SrFeO_{3-y} 계의 연구에서 $\text{SrFeO}_{3.00}$, $\text{SrFeO}_{2.83}$, $\text{SrFeO}_{2.75}$ 및 $\text{SrFeO}_{2.50}$ 의 비화학량론적 화합물을 합성하고 X-선 회절분석을 수행하여 각각의 결정계는 입방정계, 정방정계, 사방정계 및 브라운밀러이트(brownmillerite)형의 사방정계임을 보고하였다. Fig. 1의 환산격자부피의 변화는 비화학량론적 화학조성과 관련하여 설명할 수 있다. ABO_3 에서 격자부피는 A 이온의 반경, 산소공위의 양 및 B 이온의 혼합원자가 상태에 의존한다. A 자리에서 Eu^{3+} 이온(1.120 \AA)을 Sr^{2+} 이온(1.44 \AA)으로 치환함과 산소공위로 인한 공유결합성의 감소에 따른 격자부피의 증가는 B 자리에서 혼합원자가 상태의 증가에 의한 격자부피의 감소보다 크므로 본 연구계의 환산 격자부피는 증가한다.

상온에서 측정된 모든 조성의 Mössbauer 스펙트

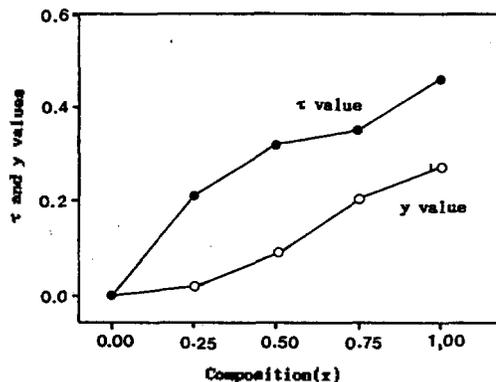


Fig. 2. Plots of τ and y values vs. x value for the $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ system.

럼은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 스펙트럼의 각 피크를 Lorentzian 곡선으로 적합화한 결과를 Table 3에 수록하였다. $x=0.00$ 인 $\text{EuFeO}_{3.00}$ 에서 흡수선의 세기(intensity)가 강하고 선폭(line width)이 좁은 6개의 피크가 나타난다. x 값이 0.25와 0.50으로 증가함에 따라 6개의 피크는 점점 작아지고 중앙에 세기가 큰 하나의 피크가 나타난다. $x=0.75$ 와 1.00에서는 6개의 피크는 완전히 소멸하는 반면 넓게 펼쳐진 한 개의 비대칭적인 피크만이 존재한다.

$x=0.00$ 의 경우 이성질체 이동값인 0.250 mm/sec 와 초미세 자기장값인 508 kOe 으로부터 스펙트럼은 팔면체 자리에 존재하는 Fe^{3+} 이온의 Zeeman 분열에 의한 것임을 알 수 있다. 고온체내에서 Fe^{3+} 이온의 스핀은 산소를 매개로 강한 초교환 상호작용($\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$)을 하므로 반강자성 배열(antiferromagnetic arrangement)을 한다. 스펙트럼의 비대칭성은 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 이온에 작용하는 전기장 기울기(electrical field gradient)에 대한 정보를 제공한다. 0.173 mm/sec 의 큰 사중극자 분열은 c-축을 중심으로 철이온의 팔면체 배위(Oh site)가 기울어져 있으므로 철이온의 원자핵에 작용하는 전기장이 비대칭적이기 때문이다. $x=0.25$ 와 0.50의 조성에 대한 스펙트럼은 환경이 다른 두 개의 철이온에 의한 것이다. 이성질체 이동으로부터 작은 6개의 피크는 Fe^{3+} 이온에 의한 것이며 초미세 자기장으로부터 이들 Fe^{3+} 이온은 팔면체 자리에 존재함을 알 수 있다. 중앙의 큰 피크는 팔면체 자리에 존재하는 Fe^{4+} 이온의 사중극자 분열에 의한 두 피크의 겹침에 의한 것이다.

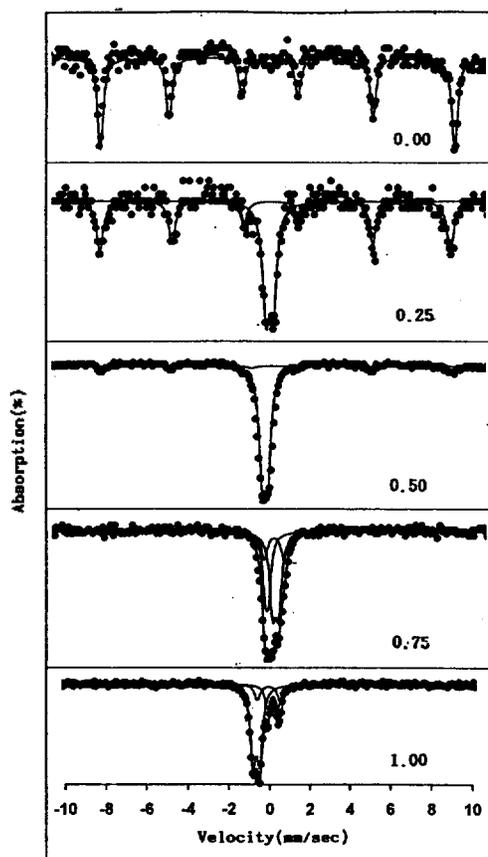


Fig. 3. Mössbauer spectra of all the compositions of the $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ system at room temperature.

Table 2의 Mohr염 적정 결과와 비교할 때 전이금속이온의 혼합원자가 상태는 확인하였지만 산소 공위에 의한 4 또는 5 배위된 철이온에 의한 피크는 확인할 수 없었다. 이것은 Néel 온도 이하에서 소량의 4 또는 5 배위된 철이온이 격자내에서 무질서하게 분포되어 있음을 의미한다. $x=0.75$ 와 1.00의 경우는 순수한 상자성 물질의 스펙트럼을 나타내며 환경이 다른 3개의 철이온에 의한 사중극자 분열로 가정된 후 Lorentzian 곡선으로 적합화할 수 있다. $x=0.75$ 의 경우 이성질체 이동인 0.265 mm/sec과 -0.130 mm/sec들은 각각 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온과 Fe^{4+} 이온에 해당된다. 0.201 mm/sec의 중간값을 갖는 이성질체 이동은 산소공위에 의한 4 또는 5 배위된 Fe^{3+} 이온에 해당된다. 매우 크게 증가된 사중극자 분열값인 -0.902 mm/sec과 스펙트럼의

Table 3. Mössbauer spectroscopic parameters^d for the $Sr_xEu_{1-x}FeO_{3-y}$ system

x value	Ion state	Coordinate site	δ (mm/sec)	ΔE_q (mm/sec)	H_{hf} (kOe)
0.00	Fe^{3+}	Oh	0.250	0.143	508
0.25	Fe^{3+}	Oh	0.241	0.055	503
	Fe^{4+}	Oh	-0.004	-0.330	-
0.50	Fe^{3+}	Oh	0.273	0.126	503
	Fe^{4+}	Oh	-0.205	-0.250	-
0.75	Fe^{3+}	Oh	0.265	-0.271	-
	Fe^{3+}	Td	0.201	-0.902	-
	Fe^{4+}	Oh	-0.130	-0.140	-
1.00	Fe^{3+}	Oh	0.160	-0.520	-
	Fe^{3+}	Td	-0.045	-1.100	-
	Fe^{4+}	Oh	-0.693	-0.320	-

^d δ : isomer shift, ΔE_q : quadrupole splitting, and H_{hf} : hyperfine field.

세기(intensity)를 고려할 때 5배위보다는 찌그러진 사면체 자리의 Fe^{3+} 이온에 의한 것으로 생각된다. $x=1.00$ 의 Mössbauer 파라미터들은 고용체내에서 팔면체 자리의 Fe^{3+} 이온, 찌그러진 사면체 자리의 Fe^{3+} 이온 및 팔면체 자리의 Fe^{4+} 이온에 해당한다. 이것은 Table 2의 철이온의 혼합원자가 상태와 산소공위를 고려할 때 잘 일치하는 결과이다. $EuFeO_{3.00}$ 에서 철이온들은 초교환모델로 설명되는 반강자성 상호작용($Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$)을 한다. Eu^{3+} 이온을 Sr^{2+} 이온으로 치환하는 경우 생성되는 철이온의 혼합원자가 상태와 산소공위는 반강자성 상호작용의 세기를 약하게 하고 따라서 Néel 온도는 감소한다. 이것은 Fig. 3의 $x=0.00 \sim 0.75$ 에 대한 Mössbauer 스펙트럼에서 알 수 있다.

전기전도도는 $-100 \sim 600$ °C의 온도범위와 대기압하에서 측정하였으며 Fig. 4에 도시하였다. Table 4에는 Fe^{4+} 이온의 몰비인 τ 값과 전기전도도의 Arrhenius 도식의 기울기로부터 구한 활성화에너지를 수록하였다. 온도가 상승함에 따라 모든 조성의 전기전도도는 증가하는 반도체 영역에 해당한다. $x=0.00$ 인 $EuFeO_{3.00}$ 은 산소공위가 없고 Fe^{3+} 이온만이 존재하며 부도체에 가까운 전기전도성을 나타낸다. 663 K에서 전기전도도의 온도 의존성이 변하는 반전점은 격자내의 철이온의 자기질서화(magnetic ordering)가 변하는 온도와 일치한다²³. Fig. 4와 Table

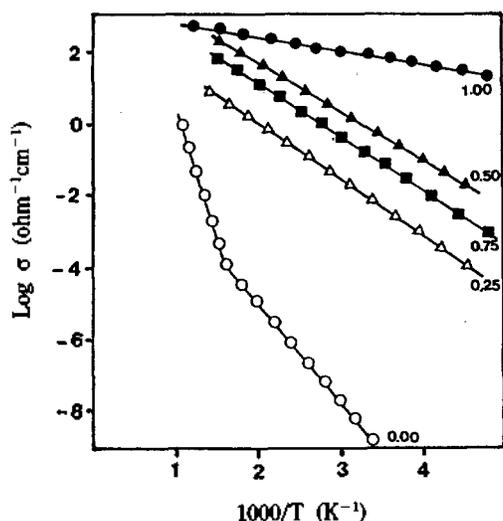


Fig. 4. Plot of $\log \sigma$ vs. $1000/T$ for the $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$ system.

4에서 보는 바와 같이 Fe^{4+} 이온을 포함하는 $x=0.25\sim 1.00$ 의 고용체들은 Fe^{4+} 이온을 포함하지 않은 $\text{EuFeO}_{3.00}$ 보다 높은 전기전도도와 낮은 활성화에너지를 갖는다. Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온이 고용체내에 공존하는 경우 Fe^{3+} 이온의 원자가 전자는 Fe^{4+} 이온의 d 궤도로 전이됨이 용이해지므로 전기전도도는 증가하고 활성화에너지는 감소한다. $x=0.75$ 의 경우 $x=0.50$ 보다 증가된 τ 값을 나타내나 전기전도도는 낮고 활성화에너지는 높다. 이것은 $x=0.75$ 에서 급격히 증가된 산소공위가 전도성 전자(conduction electron)를 산란시켜 이동도(mobility)를 감소시키기 때문이라고 생각된다. $x=1.00$ 의 경우는 금속과 유사한 높은 전기전도도와 낮은 활성화에너지를 나타낸다. Table 3에서 보듯이 $x=1.00$ 의 이성질체 이동값은 비이상적으로 작은 값을 나타낸다. 이것은 철 이온과 산소이온의 증가된 공유결합성을 의미하므로 전자의 전이됨이 증가될 것으로 생각된다. 본 연구실에서는⁸ $\text{SrFeO}_{2.73}$ 의 자기측정을 수행한 결과, 자화율은 300 K 이상에서 일정한 값을 나타냄을 관측하고 이것을 비편재화된 전자들에 의한 Pauli형 상자성(Pauli-type paramagnetism)으로 보고한 바 있다.

Burrent 등은²⁴ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ 계의 온도변화에 따른 전기전도도와 Seebeck 계수를 측정하여 전도

Table 4. Activation energy of the electrical conductivity for the $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$ system

x value	τ value	Activation energy (eV)
0.00	0.00	0.55 (173~663 K)
		1.58 (663~873 K)
0.25	0.21	0.31
0.50	0.32	0.27
0.75	0.35	0.28
1.00	0.46	0.08

운반체(conduction carrier)의 농도를 계산하고 작은 폴라론(small polaron)의 전이뎀모델(hopping model)로서 전도메커니즘을 제안하였다. 본 연구자인 $\text{Sr}_x\text{Eu}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$ 의 전기전도도는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ 계의 전기전도도의 변화와 유사한 경향을 보이며 다른 연구자들의¹³⁻¹⁶ 연구결과와 비교하여 볼 때 Fe^{3+} 와 Fe^{4+} 이온들의 혼합원자가 상태에서 전도성 전자의 전이뎀 모델(hopping model)로 전도메커니즘을 제안할 수 있다.

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구비(과제번호 89-0306-08-02-3)의 지원에 의한 결과이므로 과학재단 당국에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Ryu, K. H.; Roh, K. S.; Lee, S. J.; Yo, C. H. *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 550.
- Yo, C. H.; Lee, E. S.; Pyun, M. S. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 411.
- Buffat, B.; Demazeau, G.; Pouchard, M.; Dance, J. M.; Hagemuller, P. *J. Solid State Chem.* **1983**, *50*, 30.
- Parras, M.; Vallet-Regí, M.; González-Calbet, J. M.; Alarrio-Franco, M.; Grenier, J. C. *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 110.
- Wattiaux, A.; Grenier, J. C.; Pouchard, M.; Hagemuller, P. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*(7), 1714.
- Grenier, J. C.; Fournès, L.; Pouchard, M.; Hagemuller, P. *Mat. Res. Bull.* **1982**, *17*, 55.
- Gibb, T. C.; Battle, P. D.; Bollen, S. K.; Whitehead, R. J. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*(1), 111.
- Lee, S. J. Ph.D. Thesis, 1992.
- Gibb, T. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 667.

10. Racah, P. M.; Goodenough, J. B. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 1209.
11. Takano, M.; Olita, T.; Nakayama, N.; Bando, Y.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 140.
12. Gibb, T. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1455.
13. MacChesney, J. B.; Sherwood, R. C.; Potter, J. *F. J. Chem. Phys.* **1965**, *43*(6), 1961.
14. Hombo, J.; Matsumoto, Y.; Kawano, T. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 138.
15. Shimony, U.; Knudsen, J. M. *Phys. Rev.* **1966**, *144* (1), 361.
16. Mizusaki, J.; Sasamoto, T.; Cannon, W. R.; Bowen, H. K. *J. Am. Cer. Soc.* **1983**, *66*(4), 247.
17. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Lightfoot, P. *J. Solid State Chem.* **1990**, *84*, 237.
18. Roh, K. S.; Ryu, K. S.; Ryu, K. H.; Yo, C. H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*(7), 541.
19. Takano, M.; Kawachi, J.; Nakanishi, J.; Takeda, Y. *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 75.
20. Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Lightfoot, P.; Matsuo, M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *85*, 38.
21. Roosmalen, J. A. M. V.; Cordfunke, E. H. P. *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 212.
22. Fournès, L.; Potin, Y.; Grenier, J. C.; Demazeau, G.; Pouchard, M. *Solid State Commun.* **1987**, *62*(4), 239.
23. Eibschütz, M.; Shtrikman, S.; Takeda, Y. *Phys. Rev.* **1967**, *156*(2), 562.
24. Burren, P. R. V.; Dewit, J. H. W. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1817.