

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

-분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 분석-

신 형 섭

가야대학교 공학부
(1998년 8월 14일 접수)

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

-Rietveld Analysis of Powder XRD Patterns-

Hyung-Sup Shin

School of Engineering, Kaya University
(Received August 14, 1998)

요 약

침상 마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 결정구조를 분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 분석법으로 연구하였다. X-선 회절무늬의 정산에는 정방정계 공간군 $P4_{1,3}2_12$ 와 입방정계 공간군 $P4_{1,3}32$ 가 이용되었다. 마게마이트는 입방정계보다는 정방정계에 가까운 결정구조를 갖고 있었으며, 정방정 격자정수는 $a=8.3460 \text{ \AA}$, $c=25.034 \text{ \AA}$ 이었다. 한편 정방정계(공간군 $P4_22_1$)로 분석된 마게마이트의 표준 X-선 회절무늬를 제시하였다.

ABSTRACT

Crystal structure of needle-shaped maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) has been studied by the Rietveld analysis of powder X-ray diffraction patterns. The tetragonal space group $P4_{1,3}2_12$ and cubic space group $P4_{1,3}32$ have been used for the refinement of X-ray diffraction patterns. The crystal system of maghemite is closed to tetragonal more than cubic. The tetragonal lattice parameters are $a=8.3460 \text{ \AA}$ and $c=25.034 \text{ \AA}$. The standard X-ray diffraction pattern of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_22_1$ is proposed.

Key words : Maghemite, Powder X-ray diffraction, Rietveld analysis, Crystal structure

1. 서 론

자기기록 재료인 마게마이트(maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)는 기본적으로 입방정계인 스피넬(spinel) 형태의 결정구조를 갖고 있으나 스피넬의 단위격자내 산소 6배위 양이온자리 16 중 8/3 개가 비어 있다. 따라서 화학구조식을 $(\text{Fe})[\text{Fe}_{8/3}\square_{1/3}]\text{O}_4$ 로 표현하는데, 여기에서 ()는 산소 4배위 양이온자리, []는 산소 6배위 양이온자리, \square 는 양이온 빈자리를 나타낸다.^{1,2)}

마게마이트의 X-선 및 중성자 회절분석에서는 종종 입방정계 스피넬 구조와 일치하지 않는 작은 회절무늬가 관찰된다. 그것은 산소 6배위 양이온자리에 철과 양이온 빈자리의 여러 형태의 배열을 예시하는데, 빈자리는 (1) 무질서한 배열(공간군 $Fd\bar{3}m$), (2) 리튬페라이트(LiFe_3O_8) 구조의 리튬과 같은 위치에서 무질서한 배열(공간군 $P4_{1,3}32$), 또는 (3) 입방정 스피넬 구조의 3배인

정방정 초격자(공간군 $P4_{1,3}2_12$)에서 규칙 배열을 하고 있다.¹⁻⁶⁾ 그리고 빈자리의 배열 형태는 입자의 크기와 형태에 크게 의존하며, 입자크기가 200 \AA 이상이 되면 빈자리의 규칙 배열과 정방정 초격자에 의한 회절무늬가 관찰된다고 보고되어 있다.^{3,4)} 그러나 결정계와 함께 이온의 위치가 결정학적으로 명확히 비교 분석된 예가 없어 마게마이트의 구조에 대해서는 아직도 많은 논란이 있다.

마게마이트의 구조가 JCPDS의 PDF 24-81에서는 입방정계(공간군 $P4_332$), PDF 25-1404에서는 정방정계(공간군 $P4_{1,3}$), PDF 39-1346에서는 입방정계(공간군 $P4_{1,3}32$)로 되어있다.⁷⁾ 그런데 가장 최신 회절무늬인 PDF 39-1346의 참고자료인 Schulz 등의 보고에서는 침상 마게마이트를 입방정계로 분석하고도, X-선 회절무늬 중에 입방정계 구조와 일치하지 않는 회절무늬가 있음을 인정하고 있다.⁸⁾ 따라서 마게마이트의 X-선 회절

무늬를 재검토하여 표준화된 회절무늬를 제시할 필요가 있다.

마게마이트는 낮은 온도에서 헤마타이트(hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)로 전이되는 준안정상^{1,2)}으로 단결정을 얻기가 어렵다. 따라서 구조분석에는 분말이 그대로 이용되는 Rietveld 분석법⁹⁾이 이용되어야 한다. Rietveld 분석법은 관찰된 X-선 및 중성자 회절무늬와 계산된 회절무늬의 차를 최소화하여, 계산에 이용한 결정학적 정보(격자정수, 원자위치 등)를 취하는 기법으로, 단결정의 제조가 어려운 재료나 재료적 측면에서 다결정의 구조를 분석할 필요가 있을 때 매우 유용하다.⁹⁾

본 연구에서는 자기기록 재료로 주로 이용되고 있는 마게마이트의 결정구조를 명확히 밝히기 위하여 결정계, 이온의 위치, 회절무늬 등의 결정학적 자료를 정리하였으며, 격자에너지, 이온의 배열 및 위치에너지 등으로 구조적 안정성을 평가하였다. 마게마이트의 결정구조는 분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 분석법으로 연구되었다. 그리고 결정계 및 이온의 위치 등을 분석하여 기보고와 비교하였으며, X-선 회절무늬를 표준화하였다. 한편 본 서에서는 X-선 회절분석과 관련된 사항을 보고하고, 다음 서에서는 마게마이트의 격자에너지, 이온 사이의 거리 및 위치에너지, 이온의 배열 등 구조적 안정성과 세부 결정구조에 대한 내용을 보고하겠다.

2. 실험방법

마게마이트 시료는 침전법에 의하여 제조된 침상산화철(장축 0.4 μm , 축비 7~8)을 수소분위기에서 350°C-1시간 환원하여 마그네타이트(magnetite, Fe_3O_4)를 제조한 다음, 공기중에서 350°C-5시간 산화하여 제조하였다.

다.^{10,11)} 그리고 마게마이트와 구조를 비교하기 위하여 리튬페라이트를, 산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 日高純度化學 99.9%)과 리튬카보네이트(Li_2CO_3 ; 日高純度化學 99.9%)를 볼밀을 이용하여 혼합한 다음, 공기중에서 1000°C-10시간 열처리하여 제조하였다.

분말시료의 X-선 회절무늬는 상온에서 Rigaku 회절분석기(D/MXA 3-C)를 이용하여 측정하였으며, 측정에는 line-focus Cu tube를 40 KV-40 mA로 작동하여 얻은 X-선, 흑연 monochromater와 $DS=2^\circ$, $SS=1^\circ$, $RS=0.3$ mm 슬릿이 사용되었다. 회절무늬는 10~90° 2 θ 범위에서 0.04° step으로 관찰하였으며, 관찰을 4회 반복하여 각 step에서 누적된 값을 측정치로 취하였다. X-선 회절무늬의 Rietveld 분석에는 PC Unix에서 운영이 가능하도록 개선한 프로그램 RIETAN^{12,13)}이 사용되었으며, 정산에는 기보고된 International Table A의 정방정계 공간군 $P4_1,32_1$ 와 입방정계 공간군 $P4_1,332$ 의 자료¹⁴⁾를 이용하였다. 한편 결정자의 크기는 Scherrer식으로 계산되었는데, Si(日高純度化學 99.99%, 25 μm)를 사용하여 기계적 broadening을 보정하고, 관찰 2 θ 범위 내에서 강도가 큰 회절선 여섯 개로부터 계산된 값을 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Rietveld 분석

마게마이트의 X-선 회절무늬와 Rietveld법에 의하여 정산된 무늬를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 마게마이트와 리튬페라이트의 격자정수 및 정산 R인자를 Table 1과 같이 비교하였다. 정산된 회절무늬에서 점선은 관찰값, 실선은 정산에 의하여 계산된 값을 나타낸

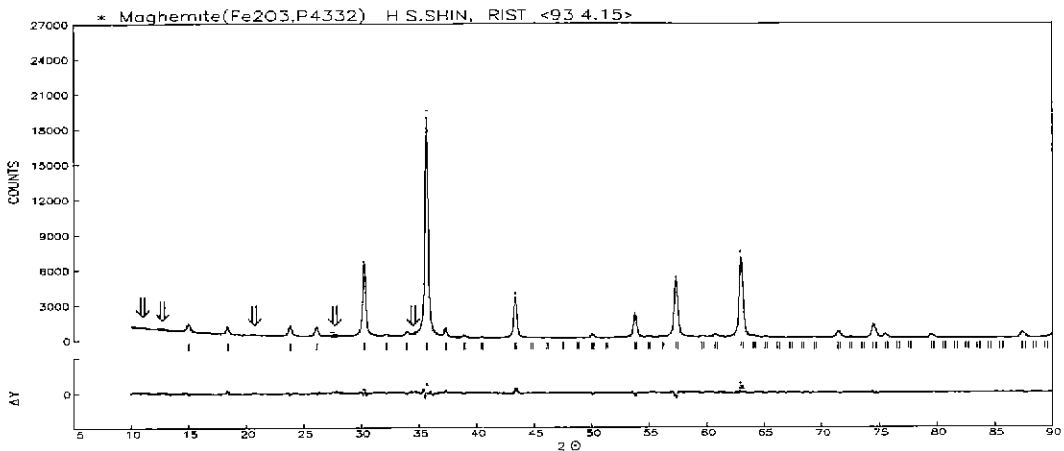


Fig. 1. X-ray Rietveld refinement profile of the cubic maghemite analyzed with space group $P4_332$.

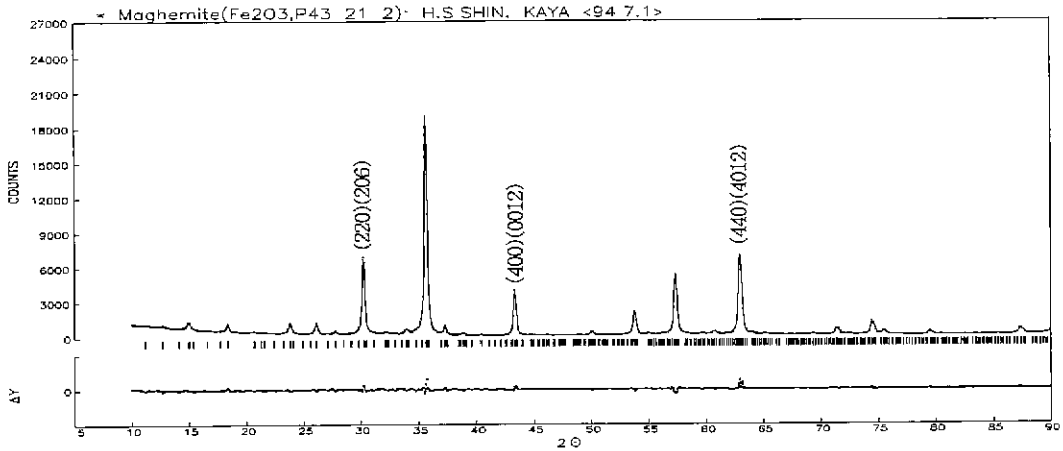


Fig. 2. X-ray Rietveld refinement profile of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_32_12$.

Table 1. Lattice Parameters and R-Factors of Maghemite and Lithium Ferrite

Compounds	Space groups	Lattice parameters (Å)		R-factors*				
		a	c	R_{WP}	R_P	R_E	R_I	R_F
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$P4_332$	8.3457		0.088	0.065	0.044	0.026	0.014
LiFe_5O_8	$P4_332$	8.3296		0.118	0.091	0.059	0.019	0.015
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$P4_32_12$	8.3460	25.034	0.079	0.059	0.043	0.020	0.010

*R-factors¹²⁾, $R_{WP} = [\sum w(Y_{obs} - Y_{cal})^2 / \sum w(Y_{obs})^2]^{1/2}$, $R_P = \sum |Y_{obs} - Y_{cal}| / \sum Y_{obs}$
 $R_I = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$, $R_F = \sum [(I_{obs})^{1/2} - (I_{cal})^{1/2}] / \sum (I_{obs})^{1/2}$, $R_E = [(\sum N_{peak} - \sum N_{refine} - \sum N_{con}) / \sum w(Y_{obs})^2]^{1/2}$

다. 마게마이트는 입방정계, 정방정계 모두 최종 R인자가 $R_{WP} < 0.09$, $R_I < 0.03$ 으로 양호한 분석이 수행되었으며, 정방정계 공간군 $P4_32_12$ 를 이용한 분석에서 더 낮은 정산 R 값을 얻었다. 한편 분석에 이용된 공간군 $P4_32_12$ 는 $P4_12_12$, $P4_332$ 는 $P4_332$ 와 inverse 관계^{14,16)}이기 때문에 단위격자내의 이온의 위치를 서로 변환시킬 수 있는데, 공간군 $P4_12_12$ 와 $P4_332$ 를 이용한 분석에서도 $P4_32_12$ 와 $P4_332$ 의 결과를 inverse시킨 것과 일치하는 결과를 얻었다. 따라서 본 연구에서는 공간군 $P4_32_12$ 와 $P4_332$ 를 이용한 결과를 고찰하였다.

3.2. 입방정계 분석

마게마이트를 입방정계로 분석한 구조는 격자구조가 리튬페라이트와 동일하다. 리튬페라이트의 분자식은 LiFe_5O_8 이며, $(\text{Fe}^{3+})[\text{Li}^{1/2}\text{Fe}^{3+}_{3/2}]\text{O}_4$ 와 같이 입방정계 스피넬의 형태로 표현하기도 한다. 3가 철이온이 산소 4배위 양이온 자리에 위치하는 형태는 역스피넬 페라이트와 같으나, 산소 6배위 양이온자리의 1/4이 리튬으로 채워져 있으며 공간군은 $P4_332$ (PDF 38-259)이다.^{7,16)}

마게마이트와 리튬페라이트를 입방정계 공간군 $P4_332$ 로 정산하여 얻은 이온의 위치, 열진동인자, 자리를 차지

Table 2. Ionic Positions and Isotropic Thermal Parameters of the Cubic Maghemite and Lithium Ferrite Analyzed with Space Group $P4_332$

- Cubic maghemite

Ions	Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	P
Fe1	4b(VI)	5/8	5/8	5/8	0.50	0.35
Fe2	8c(IV)	-0.0044	-0.0044	-0.0044	0.71	1.00
Fe3	12d(VI)	1/8	0.3669	-0.1169	0.71	0.98
O1	8c	0.3817	0.3817	0.3817	0.70	0.99
O2	24e	0.3817	0.8736	0.8819	0.80	1.00

- Lithium ferrite

Ions	Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$	P
Li	4b(VI)	5/8	5/8	5/8	0.50	0.99
Fe1	8c(IV)	-0.0023	-0.0023	-0.0023	0.58	0.98
Fe2	12d(VI)	1/8	0.3674	-0.1174	0.65	0.97
O1	8c	0.3840	0.3840	0.3840	0.68	0.96
O2	24e	0.3831	0.8730	0.8817	0.81	1.00

*IV: tetrahedral site, VI: octahedral site, P: occupation of ion

하는 분률 등을 Table 2에 나타내었다. 입방정계로 분석된 마케마이트의 격자정수는 $a=8.3457 \text{ \AA}$ 이었으며, 일반적인 입방정계 스피넬 구조(공간군 $Fd\bar{3}m$)에서는 이온의 위치가 산소 4배위 양이온은 8a, 산소 6배위 양이온은 16d, 산소는 32e이지만, 공간군 $P4_332$ 로 정산된 구조에서는 산소 6배위 양이온은 4b와 12d, 산소는 8c와 24e로 나뉘고, 산소 4배위 양이온은 8a이다.^{1,16)} 그런데 입방정계로 분석된 마케마이트의 양이온 빈자리는 모든 산소 6배위 자리에 위치하는 것이 아니라 리튬페라이트에서 리튬이 위치하는 산소 6배위 자리 4b에 철과 함께 놓여 있다. 그리고 양이온 빈자리를 갖고 있는 마케마이트가 리튬페라이트에 비하여 입방정 스피넬의 일반적인 이온구조(공간군 $Fd\bar{3}m$)로부터의 변형이 더 크게 나타났다. 한편 입방정계 마케마이트의 화학식을 $(Fe)[Fe_{5/3}\square_{1/3}]O_4$ 와 같이 스피넬 페라이트의 형태로 나타내면, 단위격자가 8 화학식으로 구성되기 때문에 격자 당 2.6667 (8/3)개의 산소 6배위 양이온 빈자리가 형성된다.^{1,2)} 따라서 산소 6배위자리 4b에 2/3인 2.6667개는 빈자리가 되고 1/3인 1.3333개는 Fe가 차지한다. 실제 분석에서는 철이 4b를 차지하는 비율이 0.3333보다 약간 큰 0.35로 나타났다.

입방정계로 분석된 결과인 Fig. 1에서는 낮은 2θ에서 일부 회절무늬가 계산결과와 일치되지 않았다(Fig. 1의

화살표). 따라서 마케마이트와 리튬페라이트의 X-선 회절무늬 중 낮은 각도의 무늬를 Fig. 3과 같이 비교해 보았다. 그림에서 ■는 입방정계 공간군 $Fd\bar{3}m$ 과 관련된 회절무늬이며, ●는 그것을 제외한 입방정계 공간군 $P4_332$ 의 회절무늬이다. 그리고 □는 공간군 $P4_32_1$ 의 정방정계 초격자에 의한 회절무늬로 강도가 상대적으로 낮다. 마케마이트의 결정구조는 결정자의 크기에 크게 의존하는데, 200 Å 이하에서는 공간군 $Fd\bar{3}m$ 의 입방정, 300~1500 Å에서는 공간군 $P4_332$ 의 입방정, 2000 Å 정도에서는 공간군 $P4_32_1$ 의 정방정 결정계를 갖는다고 보고되어 있다.^{3,4)} 그러나 그 보고에서는 미립자의 경우에는 회절무늬의 강도가 매우 낮고 broad하여 초격자에 의한 낮은 회절선을 정확히 관찰하기 어렵다. 그리고 침상 마케마이트의 결정자 크기를 침상 2차입자(형해입자)의 크기인 2000 Å 정도로 보고했는데, 환원-산화에 의해 제조된 마케마이트는 침상의 단축의 길이가 0.1 μm 이하로 예상되기 때문에 결정자의 크기가 1000 Å이 넘기가 어렵다고 판단된다.^{17,18)} 본 연구에서는 결정자의 크기가 350 Å으로 기보고에 따르면 공간군 $P4_332$ 의 입방정계 결정구조가 예상되나, 정밀한 X-선 회절무늬 분석에서 마케마이트가 공간군이 $P4_332$ 인 리튬페라이트와 다른 형태의 회절무늬, 즉 정방정계 초격자 회절무늬를 갖고 있음을 알 수 있었다.

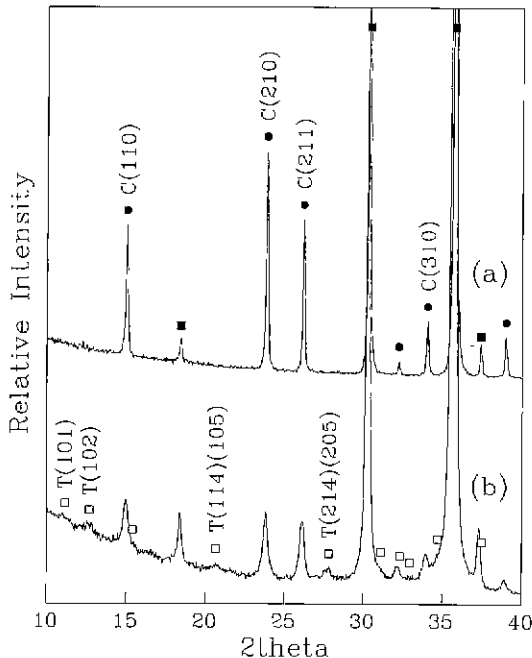


Fig. 3. Low angle X-ray patterns of maghemite and lithium ferrite (■, ●:cubic, □:tetragonal only). (a) lithium ferrite and (b) maghemite

3.3. 정방정계 분석

마케마이트의 결정구조를 입방정계 공간군 $P4_332$ 로 분석하는 경우에는 산소 6배위 4b 자리에 대한 철의 분률이 1/3이기 때문에 양이온 빈자리와의 규칙 배열을 나타낼 수 없다. 따라서 철의 규칙 배열의 가능성을 확인하기 위해서는, 4b에 철의 갯수가 정수가 되는 3배 큰 구조, 즉 입방정계보다 3배 큰 초격자가 고려되어야 한다. 입방정계 공간군 $P4_332$ 는 정방정계 공간군 $P4_32_1$, 능면정계 공간군 R32, 입방정계 공간군 P2,3을 부분군으로 갖고 있다.¹⁴⁾ 이들 중 입방정계 마케마이트에 비하여 결정 c축이 3배인 격자, 즉 정방정계 격자(공간군 $P4_32_1$)^{4,6)}를 고려하여 마케마이트 구조를 분석하였다.

마케마이트를 정방정계 공간군 $P4_32_1$ 로 정산하여 얻은 이온의 위치, 열전동인자, 자리를 차지하는 분률 등을 Table 3에 나타내었다. 공간군 $P4_32_1$ 로 정산한 결과 마케마이트의 격자정수는 $a=8.3460 \text{ \AA}$, $c=25.034 \text{ \AA}$ 으로, 입방정계의 격자정수가 정방정계의 a축 길이와 거의 같았고, 정방정의 c축은 a축의 약 3배 였다. 그리고 모든 철이 4a와 8b에 규칙적으로 배열되어 있는 구조를 얻었는데, 산소 4배위 양이온자리는 3개의 8b, 산소 6배위 양이온자리는 2개의 4a와 4개의 8b, 산소자리는 12개의

Table 3. Ionic Positions and Isotropic Thermal Parameters of the Tetragonal Maghemite Analyzed with Space Group $P4_32_12$

Ions	Positions	x	y	z	B(\AA^2)	P
Fe1	4a(VI)**	0.1211	0.1211	0	0.57	1.00
Fe2	4a(VI)	0.6177	0.6177	0	0.80	0.97
Fe3	8b(IV)	0.9903	0.7448	0.0401	0.60	0.98
Fe4	8b(IV)	0.4986	0.2422	0.0427	0.67	0.98
Fe5	8b(IV)	0.7527	0.4939	0.1242	0.81	0.99
Fe6	8b(VI)	0.3674	0.8615	0.0028	0.60	0.99
Fe7	8b(VI)	0.1288	0.3818	0.0823	0.81	0.98
Fe8	8b(VI)	0.8777	0.1103	0.0857	0.80	0.99
Fe9	8b(VI)	0.6216	0.8611	0.0860	0.81	0.97
O1	8b	0.1114	0.3814	-0.0024	0.59	0.99
O2	8b	0.8574	0.1276	-0.0004	0.58	0.98
O3	8b	0.6294	0.3574	0.0005	0.59	1.00
O4	8b	0.6044	0.8577	0.0043	0.60	0.96
O5	8b	0.3646	0.8716	0.0790	0.59	1.00
O6	8b	0.6179	0.6291	0.0801	0.60	0.99
O7	8b	0.8724	0.8709	0.0832	0.58	0.99
O8	8b	0.3510	0.3981	0.0833	0.60	1.00
O9	8b	0.8804	0.3770	0.0853	0.59	1.00
O10	8b	0.1054	0.1538	0.0853	0.59	0.99
O11	8b	0.1088	0.6167	0.0863	0.59	1.00
O12	8b	0.6394	0.1090	0.0877	0.80	0.95

*IV: tetrahedral site, VI: octahedral site, P: occupation of ion, **4b site of the cubic system analyzed with space group $P4_332$

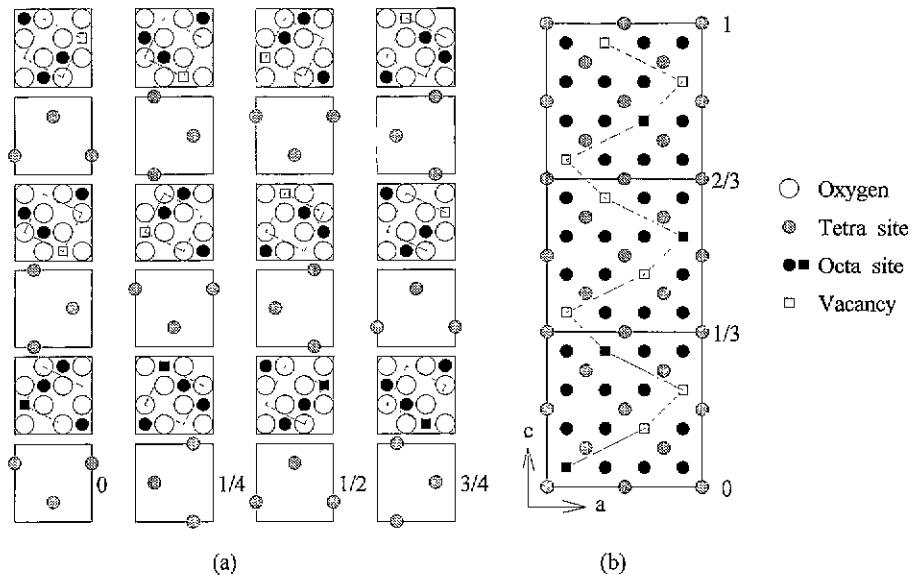


Fig. 4. Crystal structure of the tetragonal maghemite analyzed with space group $P4_32_12$. (a) layer structures and (b) cation ordering

8b로 나타냈다. 또한 입방정계 구조(공간군 $P4_332$)에서 4b에 놓였으나 위치를 명확히 할 수 없었던 산소 6배위

철과 양이온 빈자리가 정방정계 마게마이트 구조에서는 4a에 규칙적으로 배열하였다.

정방정계 마계마이트 단위격자의 이온구조와 양이온 자리의 배열 형태를 Fig. 4에 나타냈다. 입방정계 구조 (공간군 P4₃2)에서 산소 6배위 철과 양이온 빈자리가 함께 위치하던 자리 4b는 c축을 따라 나선 형태로 배열 하는데, 정방정계 구조에서는 그 자리에 철(■)과 양이온 빈자리(□)가 -철-빈자리-빈자리-철-빈자리-빈자리-순으로 규칙 배열을 하였다. 한편 Greaves는 침상 마계마이트의 결정구조를 정방정계로 보고하였으나, 실제

중성자회절을 이용한 구조의 정산과정에서는 계산상의 한계 때문에 단위격자의 1/3 만을 이용하였다.⁶⁾ 따라서 그의 결과는 정방정계라기보다는 입방정계 구조에 대한 분석으로 받아들여야 할 것이다.

3.4. X-선 회절무늬

Rietveld 정산 무늬에서 실측치와 계산치의 편차가 아래에 나타나 있으며, 한 회절면에서의 편차의 합이

Table 4. X-ray Diffraction Pattern of the Tetragonal Maghemite Analyzed with Space Group P4₃2

2θ	d	I _r **	h	k	l	2θ	d	I _r **	h	k	l
11.136	7.9175	1.5	1	0	1	36.903	2.4318	0.6	3	1	4
12.708	6.9439	2.3	1	0	2	37.263	2.4091	4.5	2	2	6
14.110	6.2584	0.7	0	0	4	37.444	2.3980	0.9	2	1	8
14.970	5.9015	2.6	1	1	0	37.446	2.3978	0.5	1	0	10
14.971	5.9010	3.2	1	0	3	38.498	2.3347	0.7	3	1	5
15.383	5.7440	1.0	1	1	1	38.844	2.3148	0.8	3	2	0
16.564	5.3379	0.5	1	1	2	38.846	2.3146	0.7	3	0	6
18.368	4.8183	3.9	1	1	3	38.849	2.3145	0.7	2	0	9
20.640	4.2936	0.7	1	1	4	40.374	2.2305	0.7	3	2	3
21.541	4.1162	0.6	2	0	1	43.299	2.0865	19.0	4	0	0
23.249	3.8179	0.6	1	1	5	43.307	2.0861	10.2	0	0	12
23.790	3.7324	2.7	2	1	0	50.011	1.8212	1.0	4	2	3
23.791	3.7323	2.6	2	0	3	50.013	1.8212	0.9	4	1	6
23.793	3.7319	2.8	1	0	6	50.018	1.8210	1.0	2	1	12
24.057	3.6916	0.8	2	1	1	53.734	1.7036	11.7	4	2	6
26.103	3.4071	4.7	2	1	3	53.739	1.7034	5.8	2	2	12
26.105	3.4068	3.1	1	1	6	57.285	1.6062	24.8	5	1	3
27.074	3.2872	0.8	1	0	7	57.288	1.6061	9.1	3	3	9
27.777	3.2056	2.0	2	1	4	57.295	1.6059	12.4	1	1	15
27.778	3.2055	0.5	2	0	5	60.701	1.5238	0.7	5	2	3
28.470	3.1292	0.7	0	0	8	60.702	1.5237	1.2	5	1	6
29.803	2.9924	0.9	2	1	5	60.710	1.5235	0.8	2	1	15
30.234	2.9507	18.1	2	2	0	62.915	1.4754	22.0	4	4	0
30.237	2.9505	35.4	2	0	6	62.921	1.4752	45.6	4	0	12
31.084	2.8720	1.5	2	2	2	64.012	1.4527	0.6	4	1	12
32.119	2.7819	1.0	2	2	3	65.090	1.4313	0.6	4	3	9
32.121	2.7818	0.6	2	1	6	71.395	1.3196	2.1	6	2	0
32.322	2.7650	1.1	3	0	1	71.396	1.3196	2.2	6	0	6
32.925	2.7157	0.6	3	0	2	71.407	1.3194	2.3	2	0	18
32.928	2.7155	0.8	2	0	7	74.461	1.2727	8.9	5	3	9
33.908	2.6392	1.2	3	1	0	74.466	1.2726	4.1	3	3	15
33.909	2.6392	1.3	3	0	3	75.470	1.2582	2.3	6	2	6
33.914	2.6388	0.9	1	0	9	75.481	1.2580	1.1	2	2	18
34.102	2.6247	0.8	3	1	1	79.474	1.2046	3.2	4	4	12
34.678	2.5824	1.1	3	1	2	87.337	1.1153	2.3	6	4	6
34.681	2.5822	0.7	2	1	7	87.341	1.1152	2.4	6	2	12
35.620	2.5164	100.0	3	1	3	87.347	1.1152	2.4	4	2	18
35.624	2.5161	53.5	1	1	9						

*lattice parameters: a=8.3460 Å, c=25.034 Å

**I_r: relative intensity. I/I_{max}(%)

0이 되어야 하는데.^{12,13} Fig. 1과 2의 결과에서는 일부 주 회절면들이 그와 같은 약간 달리 (+) 또는 (-) 형태의 편차를 나타내고 있다. 침상 마게마이트는 결정자들의 집합조직인 2차 형체입자로 침상 입자의 끝이 (110)이기 때문에^{17,19} 약간의 우선배향이 예상된다. 따라서 Fig. 2에서 30.23°의 (220), 43.30°의 (400), 62.92°의 (440) 등과 같이 c축에 나란한 면에서는 약간 (+) 편차, 다른 면들은 (-) 편차가 나타났다. 그러나 회절무늬에는 여러 면에 의한 회절이 복합되어 있어 분리하기가 어렵고, 우선배향의 기여도 크지 않다고 판단되어, 정산된 회절무늬를 표준 회절무늬로 채택했다.

정방정계로 분석된 마게마이트의 표준 X-선 회절무늬를 Table 4에 나타냈다. X-선 회절무늬에서는 입방정*스피넬(공간군 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)에서는 관찰되지 않는 (110), (113), (210), (213), (310), (423), (521) 등의 회절무늬와 낮은 각도에서 정방정계 초격자 구조(공간군 P4_32_12)와 관계되는 (101), (102), (111), (214), (222), (301), (312) 등의 작은 회절무늬가 관찰되었다. 한편 정방정계로 분석된 PDF 25-1404⁷에는 본 연구의 결과와 유사하나, 초격자의 일부 회절무늬가 누락되어 있고, 면지수가 정확히 명기되어 있지 않다. 또한 결정 c축이 a축의 3배로 되어 있으나, 본 연구의 격자상수는 c축이 a축의 3배보다 약간 작았으며, 공간군은 PDF 25-1404에서 제시된 P4_32_1 ⁷보다 상위 공간군인 P4_32_12 였다.

4. 결 론

침상 마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 결정구조를 분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 분석법으로 연구하였으며, 결정계 및 이온의 위치를 분석 비교하였다. 마게마이트의 결정 구조는 결정계가 정방정계, 공간군이 P4_32_12 또는 P4_22_12 이었으며, 격자정수가 $a=8.3460 \text{ \AA}$, $c=25.034 \text{ \AA}$ 이었다. 그리고 입방정계 구조(공간군 P4_32_132)에서 동일한 자리였던 산소 6배위 Fe와 양이온 빈자리가 결정 c축 방향을 따라 -철-빈자리-빈자리-철-빈자리-빈자리-순으로 나선 형태의 규칙 배열을 하고 있었다. 또한 정방정계 구조(공간군 P4_32_12)로 분석된 마게마이트의 표준 X-선 회절무늬를 제시하였다.

REFERENCES

1. S. Okamoto and I. Konnyu, "Crystal Structures and Basic Properties," pp.66-142 in *Magnetoceramics*, Gihoudou Pub., Tokyo, 1985.
 2. D.J. Craik(Ed.), "Maghemite," pp.676-677 in *Mag-*

netic Oxide, A Wiley-Interscience Pub., London, 1975.
 3. 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)
 4. M.P. Morales, C. Pecharroman, 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).
 5. G.N. Kiyukova, A.L. Chuvilm and V.A. Sadykov. "On the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Superstructure Observation by High Resolution Electron Microscopy," *J. Sol. State Chem.*, **89**, 208-211 (1990)
 6. 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).
 7. "Powder Diffraction File(JCPDS Card)," International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, 1990.
 8. D.L. Schulz and G.J. McCarthy, "X-ray Powder Data for an Industrial Maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)," JCPDS Grant-in-Aid Report, North Dakota State Univ., Fargo, 1987.
 9. H.M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
 10. D.J. Craik(Ed.), "Iron Oxides," pp.697-724 in *Magnetic Oxide*, A Wiley-Interscience Pub., London, 1975.
 11. 신형섭, 오재희, "마게마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 소결체의 미세 구조와 LPG 감지성," *요업학회지*, **29**(6), 441-450 (1992).
 12. F. Izumi, "Rietan, a Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-ray and Neutron Diffraction Patterns," *Rigaku J.*, **6**(1), 10-19 (1989).
 13. 신형섭, 권순주, "분말 X-선 회절무늬의 Rietveld 해석," *요업재료의 과학과 기술* **8**(1), 166-172 (1993)
 14. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. A, D. Reidel Pub., Dordrecht, 1987.
 15. V.M. Talanov, "Structural Modelling of Low-Symmetry Phases of Spinels-II. Phases with 1:3 Octahedral Order," *Phys. State Sol. (b)*, **162**, 339-346 (1990).
 16. L.A. de Picciotto and M.M. Thackeray, "Lithium Insertion into the Spinel LiFe_2O_4 ," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 583-592 (1986)
 17. H. Naono and K. Nakai, "Thermal Decomposition of $\gamma\text{-FeOOH}$ Fine Particles," *J. Colloid and Interface Sci.*, **128**(1), 146-156 (1989).
 18. P.H. Duvigneaud and R. Derie, "Shape Effects on Crystallite Size Distributions in Synthetic Hematites from X-Ray Line-Profile Analysis," *J. Sol. State Chem.*, **34**, 323-333 (1980)
 19. S. Kachi, K. Momiyama and S. Shmitzu, "An Electron Diffraction Study and a Theory of the Transformation from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**(1), 106-116 (1963).