

## Rietveld법에 의한 $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$ 상의 정밀화

이재열 · 송수호

영남대학교 금속공학 및 재료공학부

### Structure Refinement of $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$ Phase by Rietveld Method

Jai Yeoul Lee and Soo Ho Song

*Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University*

#### 요 약

$Nd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Co_3O_4$ 를 출발물질로 하여 새로운  $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$ 상을 고상반응법에 의하여 합성하였다. 반응 온도는  $1200^\circ C$ 로 하였고 열처리 중 반복적인 혼합을 실시하였다.  $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$ 상의 결정구조는 분말 X-선회절법에 의한 데이터를 Rietveld법을 이용하여 정밀화하였다. 출발 모델은  $Nd_{3.43}Ba_{4.42}Co_{2.23}Al_{1.77}O_{15}$ 의 결정구조를 따랐고 공간군  $P6_3mc(186)$ , 격자상수  $a=11.636(5) \text{ \AA}$ ,  $c=6.846(3) \text{ \AA}$ . 최종 신뢰도 R값은  $R_{wp}=0.097$ ,  $R_p=0.068$ 로 나타났다. 이 상의 결정구조는  $Co^{VI}Co^{IV}_3O_{15}$  클러스터로 구성되어 있고 이 클러스터는  $Co^{VI}$  육면체가 3개의  $Co^{IV}$  사면체와 corner sharing하는 형태를 보인다.

#### Abstract

The new  $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$  phase was synthesized with  $Nd_2O_3$ ,  $BaCO_3$ , and  $Co_3O_4$  by solid state reaction at  $1200^\circ C$  with intermittent grinding. The crystal structure of  $Nd_3Ba_5Co_4O_{15}$  has been refined on X-ray diffraction powder data by means of Rietveld method. The starting model was based on the  $Nd_{3.43}Ba_{4.42}Co_{2.23}Al_{1.77}O_{15}$  structure. The crystal system was hexagonal, space group  $P6_3mc(186)$ ,  $a=11.629(3) \text{ \AA}$ ,  $c=6.842(2) \text{ \AA}$ . Final R values were  $R_{wp}=0.097$  and  $R_p=0.068$ . The structure consists of clusters of  $Co^{VI}Co^{IV}_3O_{15}$  in which a  $Co^{VI}$  octahedron shares corners with 3  $Co^{IV}$  tetrahedra.

#### 1. 서 론

$Nd_{3.43}Ba_{4.42}Co_{2.23}Al_{1.77}O_{15}$ 상은 1992년 Lee 등<sup>1)</sup>에 의하여 단결정이 합성되고 그 구조가 X-선 회절법으로 밝혀졌고 이 결과를 토대로 다결정 상이 합성되어 처음으로 알려졌다. 그러나, 화학량론적인 조성으로는 항상 다른 안정한 이차상을 포함하기 때문에 단일상의 합성이 어렵고 양이온의 공공, Nd와 Ba 자리에서 고용체가 형성되는 문제, Co-Al 이온의 사면체자리와 팔면체자리의 자리배치가 명확하지 않는 등 이에 관한 더 많은 연구가 필요하다.<sup>2)</sup> 또한 결정학적으로 여러 가지 흥미 있는 특징을 가

짐에도 불구하고 단순한 조성을 가진 단일상의 합성 등이 해결되지 않고 있어서 그 특성에 관한 연구가 아직 충분히 이루어지지 못하고 있다. 이 산화물은 hexagonal의  $P6_3mc$  공간군을 가지고 있다. 결정 내에서 Nd 이온은 산소와 8배위 결합을 이루며 Ba 이온은 6, 10, 12배위 결합을 이루는 등 다양한 구조적 특성을 이루고 있는 것으로 알려졌다. 흥미로운 것은 Co 원자가 산소원자와 6배위의 팔면체를 형성하고, 이 팔면체는 Co/Al 원자의 4배위 4면체 3개와 대칭적으로 corner sharing으로 연결되어  $Co(Co/Al)_3O_{15}$ 의 독립된 cluster를 형성하고 있다는 사실이다. 즉 같은 단위포 내에서 Co 이온은 팔

면체 자리와 사면체자리를 각각 차지하고 있다. 이 때 차지하는 위치에 따라 Co 원자가는 valence bond sum calculation에 의하여 8면체 자리는 +2, 4면체 자리는 +3으로 각각 나타났다.<sup>2)</sup> 이와 같은 사항을 고려하여 본 연구에서는 고상반응에 의하여 조성이 복잡한 Ln<sub>4-x</sub>A<sub>4+x</sub>Co<sub>2+y</sub>Al<sub>2-y</sub>O<sub>15</sub>계(A=alkaline earth element)에서 조성이 간단하고 정량적인 조성을 가진 parent phase를 찾고자 하였다. 결과적으로 결정학적으로 구별되는 자리에 서로 다른 원자가 정량적으로 배치될 경우의 가상적인 화합물인 Nd<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub>를 단일상으로 합성하여 이 화합물의 결정구조를 Rietveld법<sup>3-6)</sup>에 의하여 정밀화하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 Aldrich사의 시약급 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BaCO<sub>3</sub> 그리고, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등을 출발물질로 사용하였다. 여러 출발물질들을 몰비에 따라 칭량하여 마노유발에서 에탄올을 매개로 하여 혼합하였다. 혼합된 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 공기 중에서 900°C로 하소한 후, 시료의 균질성을 최대한 유지하기 위해 1100°C에서 반응 중에 마노유발을 이용한 혼합을 3-4회 더 실시하였다. 그리고, 최종적으로 1200°C에서 24시간 동안 소결한 후 노냉하였다.

X-선회절 실험은 상온에서 graphite monochromator가 장착된 diffractometer(Rigaku D/MAX-2500)에서 Cu K $\alpha$ 선을 사용하였다. 이때 사용출력은 40 kV, 130 mA였고 2 $\theta$ 의 범위는 20~70°, step increment 0.02°, scan 속도는 0.5°/min로 하였다. X-선회절 데이터 수집조건을 Table 1에 나타내었다.

**Table 1. Summary of data collection for Nd<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub>**

Formula	Nd <sub>3</sub> Ba <sub>5</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
Crystal system	Hexagonal
Space group	P6 <sub>3</sub> mc
Diffractometer	Rigaku D/Max-2500
Radiation type	Cu K $\alpha$
Instrument power	40 kV $\times$ 130 mA=5.2 kW
Scan mode, Scan speed	$\theta$ -2 $\theta$ , 0.5°/min
Scan step	0.02°/step, 20~70°
Monochromator	Graphite
Divergence angle	Automatic, $l=1^\circ$
Scattering slit	1°
Receiving slit	0.15 mm

Rietveld 분석용 프로그램으로는 DBWS-9411 PC용 version<sup>7,8)</sup>을 사용하였으며 해석 과정에서 기본 결정학 자료로 프로그램상에 내장되어 있는 International Table<sup>9)</sup>의 공간군에 대한 정보와 원자 산란계수 등을 이용하였다. 단결정 Nd<sub>3.43</sub>Ba<sub>4.42</sub>Co<sub>2.23</sub>-Al<sub>1.77</sub>O<sub>15</sub>의 결정구조를 출발모델<sup>1)</sup>로 하여 Rietveld 분석을 하였으며 background를 정산할 때에 2 $\theta$  범위에서 5차 다항식으로 정산하였고, 우선배향함수는 March-Dollase 함수를 채용하였다.<sup>11)</sup> 곡형함수(profile function)는 Gauss 곡선( $G_{i,k}$ )과 Lorentz 곡선( $L_{i,k}$ )의 복합형을 표현할 수 있는 Pseudo-Voigt(pV) 함수가 사용되었다. 한편 도식적인 결정구조 및 원자간 거리는 Rietveld 분석에 의해 얻어진 격자상수와 원자위치를 분자 모형제작 프로그램인 ATOMS<sup>10)</sup>에 입력하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

먼저 Nd<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub> X-선 회절무늬와 Rietveld법에 의하여 정산된 계산무늬를 Fig. 1에 나타내었다. 정산된 회절무늬에서 점선은 관찰값, 실선은 정산에 의하여 계산된 값을 나타낸다. 결정구조의 정산 변수와 최종 신뢰도 값 R인자를 Table 2에, 또한 원자의 위치 및 isotropic thermal parameter를 Table 3에 각각 나타내었다.

합성된 hexagonal phase의 화합물은 정산된 신뢰도 R<sub>wp</sub>값이 9.7% 정도로 나타나 비교적 높은 값을 보였다. 이를 향상시키기 위하여 몇 가지 다른 subgroup으로 정산을 시도하였으나 만족할 만한 값을 얻지 못하였다. 본 실험에서 얻어진 결과는 단결정 보고 결과와 대부분 유사한 결과를 보이고 있으며 양이온에 대한 occupation factor의 정산에서도 대체로 full occupancy를 나타내 단결정 결과에서 나타난 Ba<sub>3</sub> 자리나 Co<sub>2</sub> 자리처럼 solid solution을 형성하지 않는 것으로 보인다.

Table 4에 Nd<sub>3</sub>Ba<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>15</sub>의 단위포내의 각 자리에 위치한 원자와 산소원자와의 결합길이를 나타내었다. Nd는 8배위 결합, Ba는 각각 10, 12 그리고 6배위 결합을 하고 있으며 이들과 산소와의 거리는 대단히 불규칙한 값을 가지고 있다. Co1은 6개의 산소원자 사이의 팔면체 자리에 위치하고 있으며

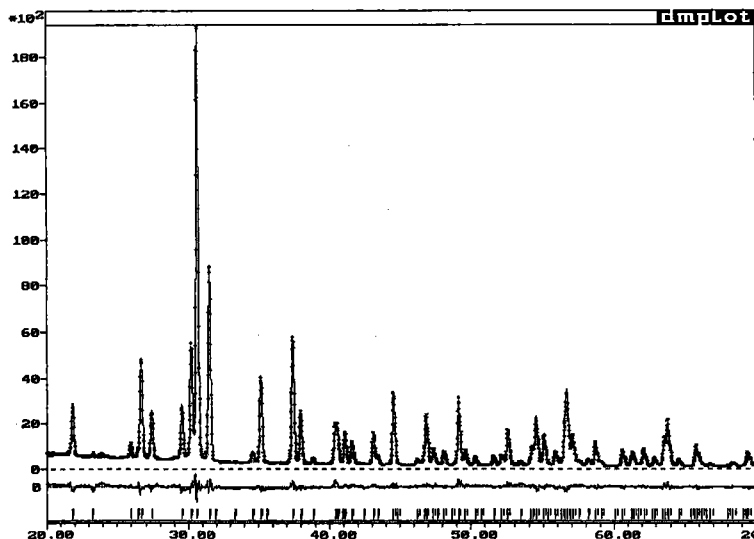


Fig. 1. X-ray rietveld refinement profile of  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ .

Table 2. Summary of rietveld refinement of  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$

Formula	$\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$
Rietveld refinement P/G	DBWS-9411
No. of parameters	37
Background model	background to be refined
control	5th order polynomial in $2\theta$
Preferred orientation function and parameter	March-Dollase function
Profile function	Pseudo-Voigt function(pV)
Formula weight	1595.12
Crystal system	Hexagonal
a, Å	11.629(3)
c, Å	6.842(2)
V, Å <sup>3</sup>	801.3
Space group	P6 <sub>3</sub> mc
Z	2
D <sub>x</sub> , g/cm <sup>3</sup>	6.61
R <sub>p</sub> (%)	6.68
R <sub>wp</sub> (%)	9.70
R <sub>exp</sub> (%)	3.71
R <sub>B</sub> (%)	6.06
S	2.60

\*R-factors

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{i,o} - Y_{i,c}|}{\sum_i Y_{i,o}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (Y_{i,o} - Y_{i,c})^2}{\sum_i w_i Y_{i,o}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_e = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i Y_{i,o}} \right]^{1/2}$$

$$S = R_{wp}/R_e; \text{ goodness of fit, } R_B = \frac{\sum_i |I_{i,o} - I_{i,c}|}{\sum_i I_{i,o}}$$

Preferred orientation corrected with  $(P^2 \cos^2 \alpha + (1/P) \sin^2 \alpha)^{-3/2}$  (Dollase, 1986).<sup>11)</sup>

Table 3. Positional and isotropic temperature parameters B (Å<sup>2</sup>) of  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$  with e.s.d. in parentheses

Refined data ( $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ )					
Atoms	*	x	y	z	B
Nd1	6e	0.5250(1)	0.4751(1)	0	2.01
Ba1	6e	0.1712(1)	0.8288(1)	0.1677(7)	2.62
Ba2	2b	0.3333	0.6667	0.8555(9)	2.70
Ba3	2a	0	0	0.3006(12)	5.47
Co1	2b	0.3333	0.6667	0.3125(25)	2.88
Co2	6e	0.8241(3)	0.1759(4)	0.1748(16)	2.15
O1	6e	0.7446(14)	0.2554(11)	0.0070(70)	2.20
O2	12f	0.4143(20)	0.0643(15)	0.3018(26)	1.22
O3	6e	0.8971(14)	0.1029(12)	0.0537(34)	2.11
O4	6e	0.5877(9)	0.4123(23)	0.6724(81)	2.07
a=11.629(3) Å, c=6.842(2) Å					
Single crystal data ( $\text{Nd}_{3.43}\text{Ba}_{4.42(1)}\text{Co}_{2.23(6)}\text{Al}_{1.77}\text{O}_{15}$ )					
Atoms		x	y	z	U <sub>eq</sub>
Nd1		0.5233(6)	0.4767	0	0.010
Ba1		0.1719(7)	0.8281	0.1744(3)	0.013
Ba2		0.3333	0.6667	0.8691(4)	0.013
Ba3		0	0	0.3569(6)	0.023
Co1		0.3333	0.6667	0.3245(10)	0.010
Co2		0.8227(2)	0.1773	0.1803(10)	0.012
O1		0.7597(9)	0.2421	-0.0014(36)	
O2		0.3964(11)	0.0696(12)	0.3115(17)	
O3		0.7074(14)	0.0926	0.0756	
O4		0.5832(10)	0.4168	0.6682(46)	
a=11.544(1) Å, c=6.912(1) Å					

\*Multiplicity and Wyckoff letter.

**Table 4.** Bond lengths (Å) of  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ 

Refined data			Single crystal data	
Nd	2×O1	2.477	Nd	2.513
	2×O2	2.483		2.691
	2×O2	2.245		2.366
	O4	2.573		2.363
Ba1	O4	2.557		2.526
	O1	2.875	Ba1	2.640
	2×O2	2.931		2.857
	2×O2	3.091		2.961
Ba2	2×O3	3.106		3.056
	O3	2.978		3.198
	2×O4	2.829		2.794
	3×O1	2.855	Ba2	3.144
Ba3	6×O2	3.059		3.109
	3×O4	2.689		2.731
	3×O3	2.679	Ba3/Nd	2.497
Co1	3×O3	2.701		2.713
	3×O4	1.857	Co1	2.048
Co2	3×O1	2.058		2.185
	O1	1.970	Co2/Al	1.805
	2×O2	1.978		1.789
	O3	1.688		1.734

산소와의 결합길이는 2종류로 그들간에 상당한 차이가 나타나기 때문에 이 구조는 몹시 찌그러진 팔면체를 하고 있음을 알 수 있다. Co2 역시 4개의 산소원자와 서로 다른 결합길이를 연결되어 역시 찌그러진 사면체를 형성하고 있다.

Fig. 2는 정산된 격자상수와 원자의 위치를 토대

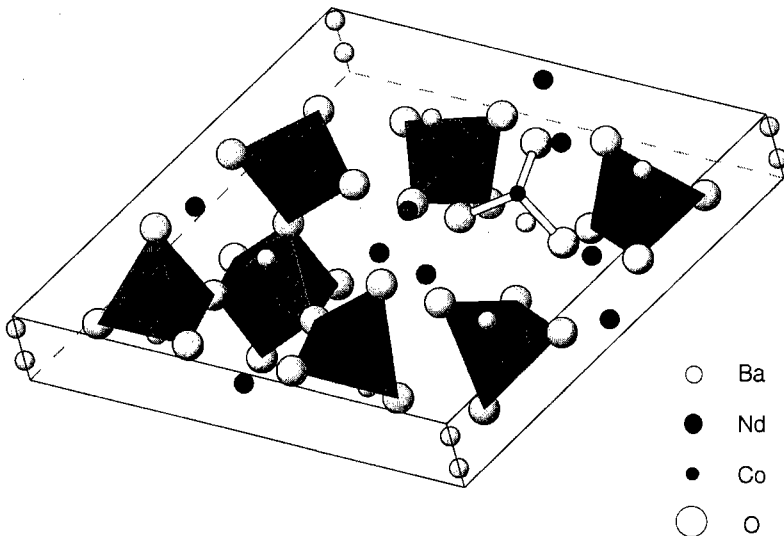
로 하여 결정의 구조를 도식적으로 나타내었다.  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ 는 결정구조가 육방정계이며 그림에서 회전축을 중심으로 1/2 병진을 할 때마다 120° 회전했을 때 같은 구조가 나타남을 확인할 수 있다. 이 그림에서는 특히  $\text{Co}^{\text{VI}}\text{Co}^{\text{IV}}_3\text{O}_{15}$  cluster를 강조하여 나타내었는데 그림에서 나타나는 바와 같이 Co 이온이 산소이온과 6배위의 팔면체를 형성하고, 이 팔면체는 Co 이온의 4배위 4면체 3개와 대칭적으로 corner sharing으로 연결되어 있다. 여기서 이 cluster들은 Nd 이온과 Ba 이온을 사이에 두고 연결되어 있다. 이 cluster에서 팔면체 자리에 존재하는 Co 이온은 산소와의 결합 길이와 화학량론, 전기적 중성도를 고려할 때  $\text{Co}^{2+}$ , 사면체 자리의 3개의 Co 이온은  $\text{Co}^{3+}$ 라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ 의 조성을 가지는 육방정계의 새로운 화합물을 1200°C에서 고상법으로 합성하였고, 그 결정구조를 Rietveld법으로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 합성된 화합물은 공간군  $\text{P6}_3\text{mc}$ , 격자상수  $a = 11.629(3)$  Å,  $c = 6.842(2)$  Å, 최종 신뢰도 R값은  $R_{\text{wp}} = 0.097$ ,  $R_p = 0.068$ 로 나타났다.

2. 결정구조상의 특징은 찌그러진  $\text{Co}^{\text{VI}}$  팔면체와



**Fig. 2.** Crystal structure of  $\text{Nd}_3\text{Ba}_5\text{Co}_4\text{O}_{15}$ .

3개의 찌그러진  $\text{Co}^{\text{IV}}$  사면체와 corner sharing을 하여 cluster를 형성하고 있으며 이  $\text{Co}^{\text{VI}}\text{Co}^{\text{IV}}_3\text{O}_{15}$  cluster는 Nd 이온과 Ba 이온을 사이에 두고 연결되어 있다.

### 감사의 글

본 연구는 1996년도 영남대학교 학술연구조성비의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

- 1) Lee, J. Y., Swinnea, J. S. and Steinfink, H., "Quarternary Oxide Phase  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_{4-x}\text{Co}_{2+x}\text{Al}_2\text{O}_{15}$ ", *J. Solid State Chem.*, **95**, 327-334 (1991).
- 2) Lee, J. Y., "A Study of Structure and Properties in Perovskite-Related Oxide Compounds", Ph. D. Dissertation, The University of Texas at Austin (1991).
- 3) Rietveld, H. M., "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure", *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).
- 4) Young, R. A., "The Rietveld Method", Oxford University Press (1993).
- 5) Post, J. E. and Bish, D. L., "Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data", p. 277-308, in Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Modern Powder Diffraction Ed. by Bish, D. L. and Post, J. E., The Mineralogical Society of America, Washington D. C. (1989).
- 6) Young, R. A., Sakthivel, A. *et al.*, "User's Guide to DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns" (1993).
- 7) Wiles, D. B. and Young, R. A., "A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns", *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149-151 (1981).
- 8) Hill, R. J. and Madsen, I. C., "Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis", *Powder Diff.*, **2**, 146-162 (1987).
- 9) Theo Hahn, "International Tables for Crystallography", Vol. A, D. Reidel Publishing Co. (1985).
- 10) Eric Dowty, "Atoms for Windows Ver. 3.2", Shape Software (1997).
- 11) Dollase, W. A., "Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model", *Acta Crystallogr.*, **19**, 267-272 (1986).