

Ca_{2-x}Ln_xMnO₄상의 합성과 결정구조 정밀화 {Ln=Gd, Nd, Pr, Sm}

Syntheses and structure refinement of Ln_xCa_{2-x}MnO₄ {Ln=Gd, Nd, Pr, Sm}

서상일, 이재열

영남대학교 재료금속공학부

Sang-Il Seo, Jai-Yeoul Lee

Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Yeungnam Univ.

Abstract

Though La_{1-x}Sr_xMn₂O₇, n=2 R-P phases have been well known to have CMR effect, it was generally believed that n=1 phase was insulating. But recently monolayered perovskite Ca_{2-x}Ln_xMnO₄ phase has been reported to show magnetoresistance. In this study, layered perovskite Ca_{2-x}Ln_xMnO₄ (x=0, 0.5, Ln=Pr, Nd, Sm, Gd) phases were synthesized by solid state reaction and their structures were refined by Rietveld method. The space groups of Ca₂MnO₄, Nd_{0.5}Ca_{1.5}MnO₄ phases were refined as C2cb and Fmmm, respectively.

Key words (중요용어) : CMR, Layered Perovskite, Rietveld method,

1. 서 론

GMR (giant magnetoresistance) 효과는 Baibich 등에 의해 Fe/Cr multi-layer에서 처음 발견된 이래 magnetic sensors, magnetoresistive read heads, magnetoresistive random access memory (MRAM) 등에 널리 응용되고 있다.⁽¹⁾ 최근에는 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 계 perovskite에서 대단히 큰 MR 효과가 발견되어 기존의 GMR 특성과 구분하여 CMR (colossal magneto resistance) 특성이라 하고 이를 고밀도의 자기기록 재료에 응용하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.⁽²⁻³⁾ 그러나, La_{1-x}Sr_xMnO₃ 계에서 CMR 효과를 나타내는데는 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아있다. 또한 물질 자

체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고⁽⁴⁻⁵⁾ 결정구조 및 조성, oxygen stoichiometry, 제조공정 등이 물성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 실정이다.

일반적으로 층상 구조를 가진 perovskite 유도 구조 R-P(Ruddlesden-Popper)⁽⁶⁾상 SrO(La_{1-x}Sr_xMnO₃)_n는 절연체로 알려져 있지만 n=2인 단결정 La_{1-x}Sr_xMn₂O₇ (x=0.4) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다.^(2,7) 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이가 일어나고 금속 전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이 R-P 상은 종래에 잘 알려져 있는 다층 박막으로 적층된 GMR 구조와 유사하게 수많은 MnO₂ 자성층과 SrO 비자성층의 적층으로 이루어진 구조로 볼 수 있어 그 특성이 기대된다. 이 R-P 상은 3차원 network 구

조를 가지는 perovskite 와는 달리 MnO_6 팔면체의 double layer를 가지고 있어 이러한 dimensionality가 이 perovskite 관련 물질들의 구조적, 자기적, 도전특성에 미치는 영향이 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 자기적, 전기적 특성은 Mn-O-Mn 결합에서 이웃하고 있는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 간의 전자 전도에 의한 것이라는 double-exchange 이론에 근원을 두고 있다.^(8,9,10) 또한 다른 연구에 의하면 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성 변화는 조성 x의 변화에 따른 Mn^{3+}/Mn^{4+} 비 뿐만 아니라 Jahn-Teller distortion, Mn-O의 결합길이나 결합 각에도 영향을 받는 것으로 알려졌다.^(11, 12) 최근 연구에 의하면⁽¹⁵⁾ mono layer를 가진 R-P상 $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ 에서도 MR특성이 일부 나타나는 것으로 보고되었지만 그 경향이 미비한 것으로 나타났다. 본 연구에서는 $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ 의 전기·자기적 특성 및 이들의 결정구조와의 연관성을 밝히기 위한 기초로서 이들을 합성하고 결정구조를 정밀화하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 $CaCO_3$, La_2O_3 , $SrCO_3$, MnO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , 등을 출발물질로 사용하였다. 먼저, 출발 물질들을 칭량하여 마노유발에서 에탄올, 아세톤 등을 매개로 하여 충분히 혼합한 후 후드 내에서 건조하였다. 혼합된 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 공기 중에서 900°C로 하소한 후, 1000, 1200°C에서 각각 단계적인 열처리와 혼합한 분말시료를 단위면적당 1 ton/cm²의 압

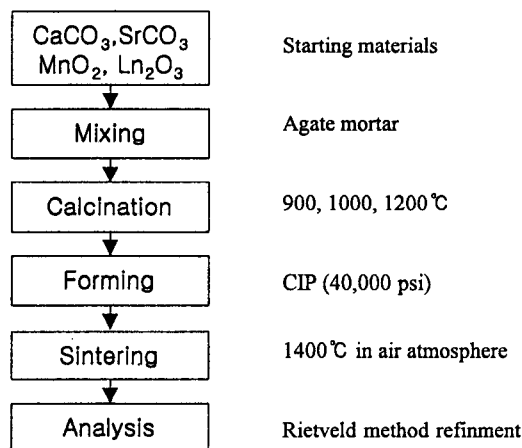


Fig. 2 experimental procedure

력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 행하였다. 성형된 시편을 공기중에서 1450°C, 48시간 열처리하였다.

Rietveld 분석용 X-선 회절 데이터는 상온에서 흑연 단색광기가 장착된 회절기(Rigaku D/MAX-2000)에서 Cu K α 를 사용하여 수집하였다. 이 때 가해진 전압은 30kV, 40mA 였고 2 θ 의 범위는 10° ~ 100°, step increment 0.02°, 각 스텝당 scan 시간은 10초로 하였다. 본 연구에서는 Rietveld 분석용 프로그램으로는 Fullprof PC용 version을 사용하였으며 해석과정에서 기본 결정학 자료로 International Table의 공간군에 대한 정보와 원자산란 계수 등을 이용하였다.⁽¹³⁻¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

먼저 n=1인 R-P상 중 tetragonal 구조를 가진 것으로 잘 알려진 $Sr_{2-x}Nd_xMnO_4$ 를 고상법으로 합성하여 $Ca_{2-x}Nd_xMnO_4$ 와 비교한 분말 X-선 회절 측정 데이터를 그림 2에 나타내었다.

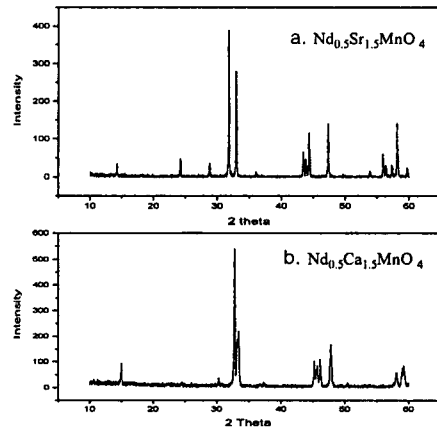


Fig. 2. diffraction pattern of $Nd_{0.5}A_{1.5}MnO_4$ (A=Sr, Ca)

그림 2에서 나타나는 대로 Sr대신 이온 반경이 더 작은 Ca이 K_2NiF_4 를 형성하면 정방정에서 사방정으로 결정구조가 변화하게 된다.

그림 3에서는 결정구조 해석용 Rietveld 프로그램인 Fullprof를 사용하여 Ca_2MnO_4 의 결정구조를 정산한 profile을 나타내었다. 그리고 Ca자리에 희토류 금속을 치환한 $Ca_{1.5}Ln_{0.5}MnO_4$ 의 결정구조를 정

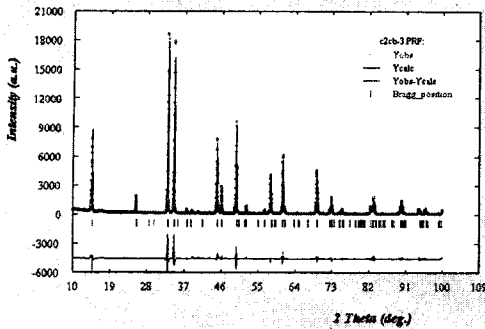


Fig. 3 Rietveld refinement profile of Ca_2MnO_4

산하고, 원자위치, 온도계수, 격자상수를 표1에 나타내었고, 결정구조 정산한 결과를 표2에 나타내었다. $\text{Ca}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{MnO}_4$ 의 결정구조는 Maignan 등에 의하면 C2cb 또는 Ccmb로 제안되었다.

Ca_2MnO_4			S.G. : C2cb		
Atoms	*	x	y	z	B
Ca	8b	0.0008	-0.0016	0.3518	0.42
Mn	4a	0.0000	0.0000	-0.0023	0.25
O1	8b	0.2114	0.2855	-0.0009	0.81
O2	8b	0.0001	0.01632	0.1621	0.41
a= 5.1855 b=5.1849 c= 12.0580					
$\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$			S.G. : Fmmm		
Atoms	*	x	y	z	B
Ca	8i	0.0000	0.0000	0.3577	1.11
Mn	4a	0.0000	0.0000	0.0000	1.90
O1	8e	0.2500	0.2500	0.0000	1.44
O2	8i	0.0000	0.0000	0.1652	1.90
a=5.3960 b=5.3587 c=11.7910					

* mutiplicity and wyckoff letter

Table 1. atomic position, Temperature factor and lattice parameter

본 실험에서 합성된 Ca_2MnO_4 의 경우에는 C2cb 공간군으로 합리적으로 정산되었다. 그러나, $\text{Ca}_{1.5}\text{Ln}_{0.5}\text{MnO}_4$ 의 경우에는 C2cb 공간군으로 정산하는 경우 R 값이 비교적 높게 나타나 적합한 공간군

Ln	Space group	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Reliability factor		
						R _B	R _P	R _{wp}
Ca	Aba2	12.0578	5.1843	5.1856	324.182	4.72	10.6	14.6
Gd	Fmmm	5.4101	5.3389	11.6913	337.691	10.4	10.7	13.7
Sm	Fmmm	5.4101	5.3520	11.7360	339.814	8.48	9.13	12.2
Nd	Fmmm	5.3960	5.3586	11.7909	340.934	6.35	7.89	10.1
Pr	Fmmm	5.4029	5.3680	11.8167	342.717	6.98	7.98	10.6

Table 2. space group and lattice parameter and reliability factor of $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$

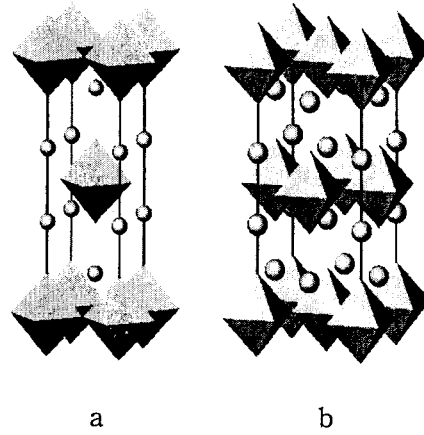


Fig. 6 a) $\text{Sr}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ b) $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$

이 아닌 것으로 추정되었다. 가능한 공간군 중 Fmmm이 비교적 신뢰도가 높은 것으로 나타나 이를 이용하여 정산한 결과를 표 2에 나타내었다. Maignan의 경우 Ln의 치환량이 x=0.2 정도로 본 연구에서의 x=0.5 보다 작아 차이를 나타낸 것으로 생각되며 이에 관한 보다 정밀한 연구가 TEM을 이용하여 이루어지고 있다. 표 2에서 Ca자리에 희토류 금속을 치환한 결과, 격자상수 a, b가 비슷한 사방정의 Ca_2MnO_4 가 Ln이 치환됨에 따라서 ab plane으로 단위포가 늘어나고, 격자상수 a, b의 크기가 달라지고 c축으로는 크기가 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 희토류 금속의 이온반경이 클수록 (Gd<Sm<Nd<Pr) c축 방향으로 증가로 인해 단위포의 부피가 늘어났다.

그림 4에서는 n=1인 결정구조를 도식화하였다. I4/mmm은 단위포 내에 2개의 화학식을 가지며, Fmmm, C2cb는 단위포 내에 4개의 화학식에 해당

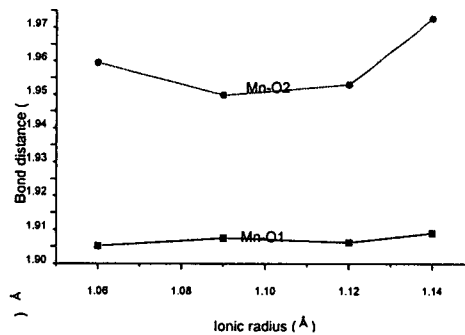


Fig. 7 Mn-O bond distance of $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{MnO}_4$

하는 원자가 들어가며 $n=1$ 인 구조 즉, 1개의 perovskite와 1개의 rock salt 층을 가진 층상구조를 지닌다. 2가, 3가 원자는 같은 자리에 들어가며 MnO_6 팔면체가 1차원적으로 연결되어 있다.

그림 6은 $Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$ 의 이온 반경에 따른 Mn-O의 결합길이 변화를 나타내었다. 희토류 금속을 치환하면 c축에 평행한 Mn-O2(c축방향)의 결합길이가 Mn-O1(a, b plane)보다 더 큰 변화를 보임을 알 수 있다.

4. 결론

$Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$ (Ln=Gd, Nd, Pr, Sm)상들을 고상반응으로 합성하고 결정구조를 Rietveld 방법으로 정밀화하였다.

$Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ 는 $I4/mmm$ 의 공간군을 가지고, Ca_2MnO_4 는 $I4/mmm$ 의 subgroup인 $C2cb$ 의 공간군에 속하며 격자상수 a, b는 정방형의 대각선 방향을 축으로 하기 때문에 $a=b=\sqrt{2}a(I4/mmm)$, $c=12 \text{ \AA}$ 이 된다. $Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$ 는 $Fm\bar{3}m$ 의 공간군에 속하고 희토류 금속 치환하면 a, b축 보다 c축 방향으로의 격자상수변화가 두드러지게 나타났다.

5. 참고문헌

(1) M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
 (2) Y. Shimakawa, Y. Kube, and T. Manako, Nature, 379, 53 (1996).

(3) K. M. Satyalakshmi, S. Sundar Manoharan, and M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, J. Appl. Phys., 78, 6861 (1995).
 (4) T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phys. 35 L23-L26 (1996).
 (5) G. C. Xiong, et al., Appl. Phys. Lett., 66, 1427 (1995).
 (6) Ruddlesden, S. N., Popper, D. Acta Crystallogr., 11, 541, (1958).
 (7) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira, Science, 274(6) 1698 (1996).
 (8) C. Zener, Phys. Rev. 82, 403, (1951).
 (9) P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675, (1955). (10) P. G. de Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
 (11) H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett. 36, L104 (1997).
 (12) Despina Louca, G. H. Kwei, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. Lett. 80, 3811 (1998).
 (13) R. A. Young. J. Appl. Crystallogr. 14, 149 (1981).
 (14) J. R. Cavajal, "An Introduction to FullProf Program" Version 3.5(1997).
 (15) A. Maignan, C. Martin, G. Van Tendeloo and B. Raveau. J. Mater. Chem., 8, 11 (1998)