

Ruddlesden-Popper 상 $Sr_3Mn_{2-x}Fe_xO_{7-6}$ ($x \leq 0.3$)의 안정화 및 물성에 관한 연구

송민석, 이재열
영남대학교

Stabilization and Physical Properties of Ruddlesden-Popper Phase $Sr_3Mn_{2-x}Fe_xO_{7-6}$ ($x \leq 0.3$)

Min-Seok Song and Jai-Yeoul Lee*
Yeungnam Univ.

Abstract

이중의 망간 perovskite 블록을 가진 Ruddlesden-Popper 상(R-P phase) $Sr_3Mn_2O_7$ 은 공기중에서 불안정하다. 본 연구에서는 망간 이온 자리에 철 이온을 소량 치환 함으로써 R-P 상을 안정화 시켰으며 이들의 결정구조는 X-선회절 데이터를 이용하여 Rietveld 법으로 정밀화하였다. 안정화에 필요한 Fe 이온의 양은 약 $x=0.15$ 로 나타났으며 Fe이온의 양이 증가함에 따라 쉽게 안정화 되었다. 자화율 측정결과 $x=0.20$ 시료는 120K에서 paramgnetic-antiferromagnetic 전이를 나타내었고 이 전이 온도는 치환되는 Fe이온의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Key Words : R-P 상, 페로브스카이트, Rietveld 분석, 자기특성

1. 서 론

이중의 층상구조를 가진 망간산화물은 Ruddlesden - Popper Phase (R-P phase) $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상에서 CMR 특성이 보고된 이래로 많은 주목을 받고 그에 관한 연구가 활발하게 이루어졌다.^(1,2)

그림 1에 나타난 것처럼 R-P manganate 상은 일반식 $(AO)(AMnO_3)_n$ 으로 나타낼 수 있고 n 개의 연속적인 망간 페로브스카이트 ($AMnO_3$) 블록에 암염구조를 하고 있는 (AO) 층으로 분리 되어있다. 여기서 $n=\infty$ 인 경우 페로브스카이트 구조가 되며 $n=3$ 까지 phase의 존재가 알려져 있다. 일반적으로 R-P 상은 Fe 이온이나 Ti 이온이 페로브스카이트 블록을 형성할 때에는 A 자리에 순수한 Sr이온이나 Ca 이온이 오더라도 비교적 쉽게 합성이 되는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾ 하지만, Mn이온이 페로브스카이트 블록을 형성할 때에는 A 자리에 순수한 Sr 이온이 자리하는 경우 대단히 불안정하여

보통 Sr 이온자리에 La나 Nd와 같은 희토류원소를 치환하여 안정한 R-P 상을 합성한다.^(4,5)

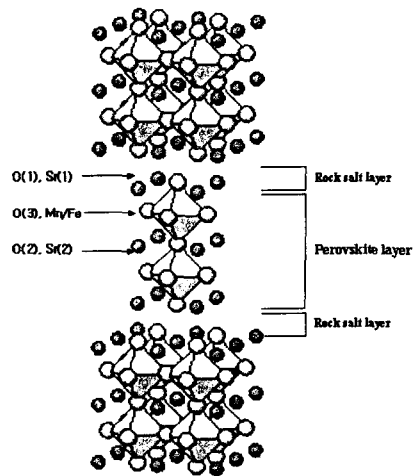


그림 1. n=2인 R-P 상의 결정구조.

실제로 한 개의 또는 삼중의 망간 페로브스카이트 블록을 가질 것으로 예상되는 Sr_2MnO_4 나 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 은 불안정하여 층상구조를 가지지 아니한 SrO 와 $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ 로 쉽게 분해된다.⁽⁶⁻⁸⁾ 본 연구에서는 이중의 망간 페로브스카이트 블록을 가지는 R-P 상을 Mn이온자리의 일부를 Fe 이온으로 치환하여 안정화 시키고 이들의 결정구조를 Rietveld 법을 이용하여 분석하고 물리적인 특성을 측정하였다.

2. 실험

다결정의 R-P상 $\text{Sr}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ ($x \leq 0.3$)은 시약급의 SrCO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 (99.9%, Aldrich)를 출발물질로 하여 고상반응법을 사용하여 합성하였다. 먼저 원하는 비율로 혼합된 시료는 100°C와 1200°C에서 각각 24시간씩 반응하였으며 단계별로 혼합을 계속하였다. 마지막으로 1450°C~1600°C 사이에서 온도를 변화시키면서 최적의 합성온도를 결정하였으며 적정온도에서 48시간 반응 시킨 후 서서히 공기 중에서 냉각시켰다. 반응의 진행도는 단계별로 X-선회절 실험을 통하여 확인하였다. 합성된 R-P 상의 결정구조는 Rietveld 법에 의하여 분말 X-선회절 데이터를 이용하여 정밀화하였다. X-선회절 데이터는 monochromator가 장착된 Rigaku diffractometer를 이용하였고 5~120도 범위에서 0.02도 간격으로 얻어졌다. 시편의 자화 곡선은 SQUID(Quantum Design, 기초과학연구원 서울분소)를 이용하여 5K-300K 범위에서 1000Gauss 자기장 하에서 FC 와 ZFC 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 나타난 X-선 회절 데이터에 나타난 것과 같이 x의 양이 0.15 가 넘을 때 공기중에서 서냉 함으로써 R-P 상을 안정화 시킬 수 있음을 보여주고 있다. Fe이온이 치환되지 않은 조성(x=0) $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 을 열처리 하는 경우 반응온도가 1450°C가 넘으면 $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ 상이 주상이고 이차상으로 SrO가 나타난다. 치환되는 Fe 이온의 양이 증가하면 R-P 상과 $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ 상이 혼합되어 복잡한 회절패턴을 보여주고 있다.

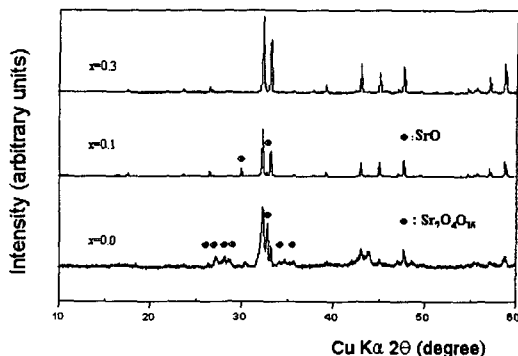


그림 2. $\text{Sr}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ 상의 X-선 회절도.

치환되는 Fe이온의 양이 $x=0.15$ 이상이 되면 이중층의 R-P상을 안정화 시킬 수 있는데 $x=0.15$ 인 경우 최적 반응온도는 1530°C 근처로 온도범위가 비교적 좁다. x의 양이 증가하면 최적 반응온도도 서서히 감소하고 단일상을 비교적 쉽게 얻을 수 있었다. 그림 3에 R-P 상 $\text{Sr}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ 의 Rietveld 정밀화 프로파일을 나타내었다. Rietveld 정밀화시 공간군 I4/mmm 으로 Mizutani의 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 여러 parameter를 출발모델로 하였으며 산소의 occupancy는 1로 가정하였다.⁽⁹⁾ 표1에 Rietveld

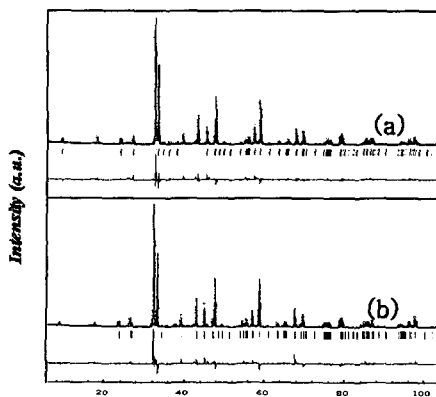


그림 3. $\text{Sr}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$ 상의 Rietveld 정밀화 프로파일 (a) $x=0.20$ (b) $x=0.30$.

정밀화 결과를 출발모델과 비교하였다. 예상한 바대로 이온 반경이 큰 Fe 이온이 Mn 이온을 대체함에 따라 단위포의 부피와 격자상수의 크기가 증가하는 것을 나타내지만 c/a 비는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 본 실험의 결과로는 산소의 공공의 양이나 위치를 정확하

계 계산하기가 어려워 정확한 구조의 계산에는 한계가 있는 것으로 생각된다.

표 1. Rietveld 정밀화에 따른 $Sr_3Mn_{2-x}Fe_xO_{7-δ}$ 상의 결정 parameters.

Parameters	x=0.2	x=0.3	x=0.0 ^a
Space group	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm
a(Å)	3.8120(1)	3.8183(1)	3.7997(0)
c(Å)	20.1035(5)	20.1059(4)	20.0959(4)
² Sr(2)	0.18325(5)	0.1831(1)	-
² Mn/Fe	0.0976(6)	0.0979(2)	0.09707
² O(2)	0.1943(9)	0.1947(6)	0.19192
² O(3)	0.0970(5)	0.0974(4)	0.09537
Mn-O(1)(Å)	1.971	1.969	1.951
Mn-O(2)(Å)	1.935	1.945	1.906
Mn-O(3)(Å)	1.906	1.909	1.906

^a Reference [9]

그림 4에 $Sr_3Mn_{2-x}Fe_xO_{7-δ}$ 상의 온도에 따른 자화도 변화 곡선을 나타내었다. 이 이중층 R-P 상의 자화도 변화는 다른 3중층의 망간 R-P 상 $Sr_4Mn_{3-x}Fe_xO_{10-δ}$ 나 또 다른 이중층 R-P 상 $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-δ}$ 의 자화곡선과 대단히 유사한 모양을 나타내고 있으며⁽¹⁰⁾ paramagnetic-antiferromagnetic 전이를 나타내는 T_N 은 x=0.20 조성에서 120K, x=0.3 조성에서 110K 로 감소하였고 Weiss 상수는 x=0.20에서 -95K, x=0.3 에서 -46K 로 증가하였다.

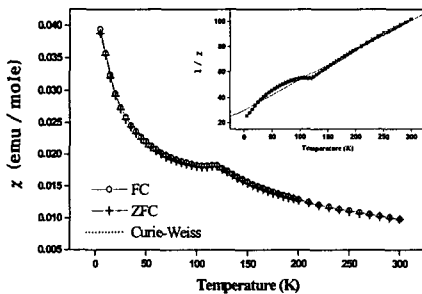


그림 4. $Sr_3Mn_{2-x}Fe_xO_{7-δ}$ 상의 온도에 따른 자화를 곡선(x=0.20).

그러나, 이 조성 범위 내에서는 ZFC 곡선과 FC 곡선간에 차이가 나타나지 않아 다른 3중층 망간 R-P 상에서 나타나는 spin-glass 전이

가 관찰되지 않았으며 x의 양이 증가하였을 때 이에 대한 세밀한 관찰이 필요할 것으로 생각된다.^(10,11)

4. 결론

이중층의 망간 R-P 상 $Sr_3Mn_2O_7$ 을 망간 이온 자리에 철이온을 소량 치환 함으로써 안정화하였다. 이때 필요한 최소의 철이온의 양은 약 0.15 정도였으며 철이온의 양이 증가 함에 따라 안정화되는 온도가 1530°C 에서 점차 감소하였다. 이들의 결정구조는 X-선회절 데이터를 이용하여 공간군 I4/mmm을 모델로 하여 Rietveld 법으로 정밀화하였다. Magnetic susceptibility 측정결과 x=0.20시료에서는 120K 에서 paramagnetic-antiferromagnetic 전이를 나타내었고 이 전이온도는 치환되는 Fe 이온의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2003학년도 영남대학교 학술연구 조성비 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, "Magnetotransport in perovskite series $La_{1-x}Ca_{1+x}MnO_{3n+1}$ ferromagnets", Phys. Rev.B 57, p. 1052, 1998.
- [2] C. L. Yuan, T. Yu, W. H. Song, S. L. Ye, S. G. Wang, J. M. Dai, and Y. P. Sun, "The Effect of Fe Doping on the Magnetoresistive Behavior of Layered Perovskite $La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$ ", Phys. Stat. Sol. A 178, p. 771, 2000.
- [3] I. D. Fawcett, J. E. Sunstrom IV, and Martha Greenblatt, "Structure, Magnetism, and Properties of Ruddlesden-Popper Calcium Manganates Prepared from Citrate Gels", Chem. Mater. 10, p. 3643, 1998.
- [4] N. Floros, M. Hervieu, G. van Tendeloo, C. Michel, A. Maignan, and B. Raveau, "The layered manganate $Sr_{4-x}Ba_xMn_3O_{10}$: synthesis, structural and magnetic properties,

- Solid State Sci. 2, p. 1, 2000.
- [5] J. Sloan, P. D. Battle, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, and J. F. Vente, "A HRTEM Study of Ruddlesden-Popper Compositions $\text{Sr}_2\text{LnMn}_2\text{O}_7$ (Ln=Y, La, Nd, Eu, Ho)", J. Solid State Chem. 138, p. 135, 1998.
- [6] A. Feltz, R. Kriegel, and W. Polzl, J. Mater. "Sr₇Mn₄O₁₅ ceramics for high temperature NTC thermistors", Sci. Lett. 18, p. 1693, 1999.
- [7] J. C. Bouloux, J. L. Soubeyroux, G. L. Glem, and P. Hagenmuller, "Bidimensional Magnetic Properties of $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ ", J. Solid State Chem. 38, p. 34. 1981.
- [8] R. Chen and M. Greenblatt, "Stabilization of the n=3 Ruddlesden-Popper Phases: $\text{Sr}_4\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$ ", Chem. Mater. 13, p 4094, 2001.
- [9] N. Mizutani, A. Kitazawa, O. Nobuyuki, and M. Kato, J. Chem. Soc.(Jpn.) Ind. Ed. 73, (1970) 1097.
- [10] I. D. Fawcett, G. M. Veith, M. Croft, and I. Nowik, "Properties of the n=3 Ruddlesden-Popper Phases $\text{Sr}_4\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$ (x=1, 1.5, 2)", J. Solid State Chem. 155, p. 96, 2000.
- [11] F. Prado and A. Manthiram, "Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrical and Magnetic Properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$." J. Solid State Chem. 158, p307, 2001.