

## La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>의 합성 및 특성연구

정미원<sup>†</sup> · 이지윤 · 김현정  
성신여자대학교 화학과  
(2003년 3월 12일 접수; 2003년 5월 15일 승인)

### Preparation and Characterization of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>

Miewon Jung,<sup>†</sup> Jiyun Lee, and Hyunjung Kim

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea  
(Received March 12, 2003; Accepted May 15, 2003)

#### 초 록

초거대 자기 저항 물질인 페로브스카이트 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>의 분말을 졸-겔방법으로 제조하였다. Lanthanum(III), Calcium(II) 그리고 Manganese(III) 2,4-Pentanedionate를 Propionic acid와 methanol의 혼합용매를 사용하고 PEG (15 wt%) 용액을 첨가하여 안정한 졸용액을 합성하였고 FT-IR spectroscopy로 반응의 진행 정도를 관찰하였다. La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 겔 분말에 대해 온도를 변화시키면서 열처리하여 FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy와 XRD 등을 이용해 구조변화를 관찰하였다. 열분석은 TG/DTA로 측정하였으며, FE-SEM을 통해 입자크기와 균일도를 관찰하였고, 양이온 조성 비율을 알아보기 위해 ICP-AES를 측정하였다. 자성 특성을 규명하기 위해 VSM을 이용하여 자기 모멘트를 측정하였으며, 상자기성에서 강자기성으로 전이되는 큐리온도(T<sub>c</sub>)를 관찰하였다.

#### ABSTRACT

The powders of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> Colossal Magnetoresistance (CMR) materials were synthesized by sol-gel process. Lanthanum(III), Calcium(II) and Manganese(III) 2,4-Pentanedionate were dissolved in a mixed binary solution consisted of propionic acid and methanol with PEG (15 wt%) aqueous solution. The progress of reactions was monitored by FT-IR spectroscopy. The La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> gel powders were annealed at various temperatures. The structural changes were investigated by FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy and XRD. The thermochemical property, particle characterization, microstructure of sintered sample, and cation composition of gel powder were studied by TG/DTA, FE-SEM and ICP-AES. The magnetic characterizations were identified through measurement of magnetic moment by VSM.

**Key words :** La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>, FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C NMR, ICP-AES, VSM

#### 1. 서 론

CMR(Colossal Magneto Resistance) 특성을 갖는 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.2 ≤ x ≤ 0.5) 물질은 고체 산화 연료 전지(solid oxide fuel cell)의 음극재료 뿐만 아니라, gas sensor, ion sensor, catalyst 등에 사용된다.<sup>1,2)</sup> 이 산화물은 증진된 저장 감도를 제공할 수 있으며, 자기 및 광자기 디스크 저장장치에서의 정보저장, MR헤드 그리고 비 휘발성 메모리 등에 응용되고 있다. 현재 audio, video, computer tape 나 disk에 있어서 재료는 자기 입자 형(magnetic particle)이나 박막 형(thin-film)재료로 구분할 수 있다. 박막 형 기록미디어는 입자 형(particulate) 미디어보다 신호(signal) 크

기를 증대시킬 수 있어 유용성이 크다. 높은 저장밀도(higher storage densities) 그리고 장치의 초소형화를 이룰 수 있는 장점을 가지고 있어 박막 형 미디어의 사용은 향후 개인용 컴퓨터, video recording, play back 시스템의 소형화 추세에 따라 응용 가능성이 크다. 차세대 디지털 소자를 구성하는데 필요한 핵심재료로서 그 잠재성이 충분하나 최대 MR ratio를 얻기 위해서는 수 Tesla 크기의 높은 외부 자장이 필요하다. 따라서, 적용함에 있어서 극복해야 할 문제를 해결하기 위해 물성 및 기본 메카니즘에 대한 기초 자료의 연구가 필요하다.

La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 제조 방법에는 citric acid를 금속이온의 킬레이팅제로 사용하는 amorphous citrate process, 금속 산화물 혹은 탄산염분말을 고온에서 고상 반응시키는 고상 반응법, 금속 알콕사이드 선구물질을 알코올에 첨가하여 가수 분해 시켜 분말을 합성하는 sol-gel process 등이 있다.<sup>3)</sup> 졸-겔 법은 반응을 용액에서 출발시키기 때문에 다

<sup>†</sup>Corresponding author : Miewon Jung  
E-mail : mwjung@cc.sungshin.ac.kr  
Tel : +82-2-920-7191 Fax : +82-2-920-7191

성분 계 제도가 용이하고 고 순도, 저온합성, 균일한 박막의 제조 등 과학적, 기술적 응용이 가능하므로 많이 이용되고 있다. 이 방법은 다공성 고체, 박막 코팅, 금속 산화물의 세라믹스 파이프, 광섬유, 건축용 유리, 자기기록용 페라이트, 항공 산업, 섬유산업 및 전기전자 산업 등에 광범위하게 응용된다.<sup>4)</sup>

졸-겔 법은 출발물질의 종류, 용매의 성질 및 양, 가수분해 반응의 조건, 몰농도, 촉매, 혼합순서, 그리고 pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 된다. 가수분해 속도를 지연시키기 위해서 용매에 희석시켜 사용하거나, pH를 변화시키거나, 킬레이트 물질을 첨가한다. 이 방법을 통해 겔의 생성속도가 느려지면 입자가 균일하고 미세한 크기를 갖게 되므로 속도가 느려져 겔의 생성 시간을 늦추어 준다. Y. Shimizu와 X. Li 등은 고분자를 이용하여 금속이온과 고분자가 혼합된 겔을 만들고 열분해 시켜 매우 미세한 분말을 합성한 바 있으며, 이때 고분자화 된 전구체의 사용은 결정화 온도를 낮추는데 중요한 역할을 한다고 보고하였다.<sup>2,5)</sup> 고분자는 금속이온에 대한 선택성이 약하나 금속이온들을 매우 균일하게 혼합시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 옥살산이나 시트르산과 같은 유기산으로 전구물질을 만들거나 수산화물의 공침을 만드는 방법은 금속이온에 대한 선택성 때문에 다양한 복합금속 산화물을 만드는데 적용하기 어렵다. PEG (Polyethylene Glycol)을 사용하게 되면 용액 상에서 금속 양이온들과 상호 작용하여 금속이온들을 잘 분산시켜 조성이 균일한 혼합물을 만들 수 있으며, 용매가 제거될 때 고분자 사슬이 금속 이온을 둘러싸 금속염들의 결정화를 억제시켜 미세한 분말을 합성할 수 있고, 보다 저온에서 페로브스카이트 상을 합성할 수 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 균일한 페로브스카이트 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> 분말을 PEG 용액을 사용하여 졸-겔 법으로 합성하였다. 이 분말에 대해 TG/DTA (Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis)로 열분석을 수행하였고, 열처리시킨 분말에 대하여 FT-IR (Fourier Transform Infrared), CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectroscopy 그리고 XRD (X-Ray Diffractometer) 등을 이용하여 구조적 변화를 관찰하였다. 분말과 소결된 pellet의 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope)을 측정하였고, 소결된 pellet에 대해 온도의 함수로서의 자성 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 분석기기

#### 2.1.1. 시약

금속출발용액으로 Lanthanum(III), Calcium(II), Manganese(III) 2,4-Pentanedionate를, 용매로는 propionic acid와

methanol의 혼합용매를 Aldrich Co.와 Alfa aesar Co.에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

#### 2.1.2. 분석기기

결정상의 형성과 유기물의 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하기 위하여 TG/DTA (Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis, SDT 2960)을 사용하였다. 시료의 양은 약 20 mg, 승온율은 10°C/min, 그리고 온도구간은 상온으로부터 1100°C까지 이루어졌으며 공기 중에서 수행하였다. 분자운동에 따른 화합물의 구조변화 그리고 반응의 중간단계를 알아보기 위해 적외선 분광분석 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)을 수행하였다. 범위는 4000~400 cm<sup>-1</sup>, KBr과 시료는 각각 100대 1로 혼합하여 디스크 형으로 만들어 측정하였다. 분자의 구조적 확인을 위해 분말상태를 300 MHz 자기공명 분광기 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, JNM-ECP300, JEOL.)로 측정하였다.

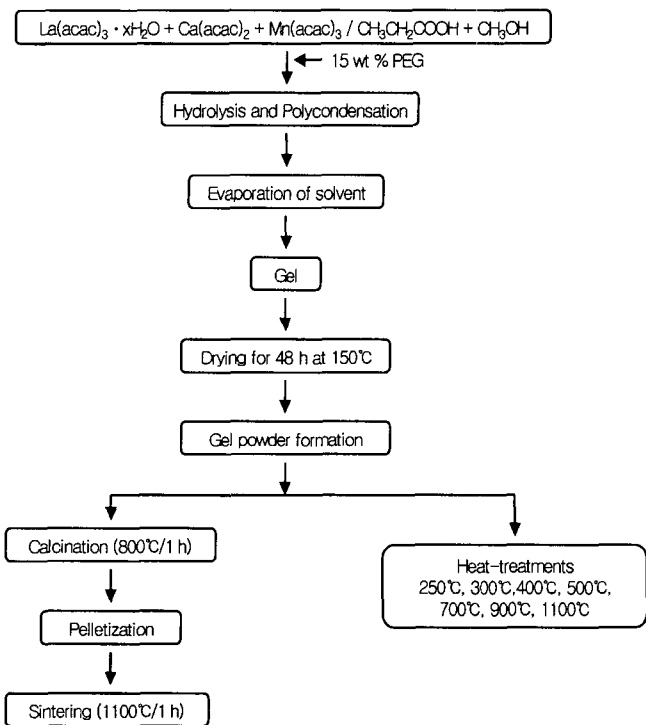
분말 및 소결된 pellet에 대한 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기 (X-ray Diffractometer, Philips XPERT-MPD)를 사용하였다. 측정조건은 CuKα, 40 kV, 30 mA, 주사범위 2θ=20~80°, scan step은 0.04° 그리고 scan time은 0.08 sec이었다. 제조된 시료의 양이온 조성 비율은 유도 결합 플라즈마 방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, 138 Ultrace)를 사용하여 측정하였다. 입자크기, 분포 그리고 입자형태 등을 알아보기 위해서 주사전자현미경 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL, JAPAN)을 사용하여 가속전압 15 kV에서 15000 배율로 측정하였다. 최종 열처리 과정을 거친 소결체의 자성특성을 살펴보기 위해 VSM (Vibrating Sample Magnetometer, VSM 7300, Lake Shore)을 이용하여 액체질소로 77 K까지 냉각시킨 후 온도를 올리면서 T<sub>c</sub> 이상 온도 영역까지 측정하였다.

### 2.2. 실험 방법

실험에 대한 개략적 과정은 Fig. 1에 도시하였다.

#### 2.2.1. 안정한 졸 상태의 복합 산화물 용액 합성

용액상태로 제조하기 위해서 Lanthanum(III) 2,4-Pentanedionate 3.4899 g(8 mmol)과 Calcium(II) 2,4-Pentanedionate 0.4766 g(2 mmol)을 propionic acid와 methanol의 혼합용매 (4 : 1) 250 ml에 녹이고, Manganese(III) 2,4-Pentanedionate 3.5224 g(10 mmol)을 넣어 실온에서 교반시켰다. Propionic acid와 methanol의 혼합비율은 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2, 4 : 1 (vol%) 로 변화시켜 실험하였다. 이 중 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2 비율에서는 전혀 녹지 않았으며 용매로써 ethylene glycol 과 methanol을 1 : 4, 2 : 3, 3 : 2, 4 : 1로 혼합시켜 녹였을 때 3 : 2, 4 : 1의 용매에서는 전혀 녹지 않았고, 2 : 3과 1 : 4의 비율에서도 완전히 용해되지 않았다. 따라서 본 실험에서는 propionic acid와 methanol의 혼합비율이 4 : 1(pH 4)



**Fig. 1.** Flow chart of experimental procedures.  
\*acac=2,4-Pentadionate, PEG=Poly(Ethylene Glycol)

**Table 1.** Influence of the Mixing Ratio of Solvent on the Solubility of Metal 2,4-Pentadionate

A:B (volume ratio)	solvent	
	PA : MA	EG : MA
1 : 4	X	△
2 : 3	X	△
3 : 2	X	X
4 : 1	○	X

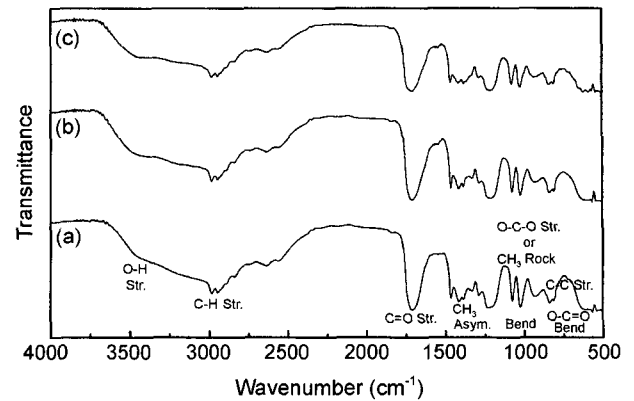
\*(○) Soluble, (△) partially soluble, (X) insoluble, (PA) Propionic Acid, (MA) Methanol, (EG) Ethylene Glycol.

일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다(Table 1).

24시간 동안 실온에서 반응시킨 후, 이 용액에 PEG(15 wt%)용액 1.44 ml를 첨가시켰다. 4시간 동안 80°C에서 환류시킨 후, 48시간 동안 실온에서 충분히 교반시켜 맑은 노란색 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행정도는 FT-IR spectroscopy로 확인하였다.

2.2.2.  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  분말의 제조

안정한 졸 용액에서 용매를 증발시킨 뒤 겔로 만든 다음, 150°C 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄된 시료를 승온 속도 5°C/min로 하여 250°C, 300°C, 400°C, 500°C, 700°C, 900°C 그리고 1100°C에서 1시간 동안 공기 중에서 열처리하였다.



**Fig. 2.** FT-IR spectra of  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  sol solutions after (a) mixing, (b) refluxing, and (c) stirring 48 h.

2.2.3.  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  소결된 Pellet의 제조

건조과정을 거친 겔 분말을 800°C에서 1시간 동안 공기 분위기로 하소(calcination)공정을 수행하였다. 이를 agate mortar에서 분쇄한 후 곱게 갈고 유압 press를 이용하여 원통형의 시편모양으로 성형한 후, 1100°C에서 1시간 동안 동일한 분위기로 소결(sintering)공정을 수행하였다. 양이온 조성 비율은 ICP-AES로, 결정의 미세 구조 분석은 SEM으로 관찰하였다. 또한 소결된 pellet에 대한 자성특성 연구는 VSM을 이용해 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEG가 첨가된  $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$  졸 용액의 합성

Fig. 2는 합성된 졸 용액의 반응 진행 정도를 FT-IR 스펙트럼으로 관찰하여 얻어진 그림이다. (a)는 반응 초기에 얻어진 피크들을 나타내며 (b)는 환류 시킨 뒤의 피크들을 (c)는 환류 시킨 후 48시간동안 실온에서 교반시킨 뒤 얻어진 졸 용액의 흡수 피크들을 나타낸다. 3462  $cm^{-1}$ 에서의 강한 흡수 띠는 O-H 신축진동 피크이며, 2800~3000  $cm^{-1}$ 에서의 C-H 피크는 시간이 지나도 거의 변화 없이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 1710  $cm^{-1}$ 에서의 넓은 흡수 띠를 갖는 C=O 신축진동 피크는 시간이 지남에 따라 감소하는 모습을 관찰할 수 있다. 이들 흡수 피크들은 (a)에 비해서 (b)는 22%, (c)는 32% 정도 감소함을 보여준다. 그리고 1410  $cm^{-1}$ 와 1376  $cm^{-1}$ 에서 볼 수 있는 피크들은  $CH_3$ 의 비대칭과 대칭 굽힘 진동으로 생각되며 시간이 경과됨에 따라 피크들이 약해진다. 또한 620  $cm^{-1}$ 에서는 O-C=O 굽힘 진동에 의한 흡수 피크가 나타난다.<sup>7)</sup>

3.2. 분말의 열적 특성

합성된 졸 용액을 증발과정을 거쳐 겔로 만든 후 150°C 진공오븐에서 48시간동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 유

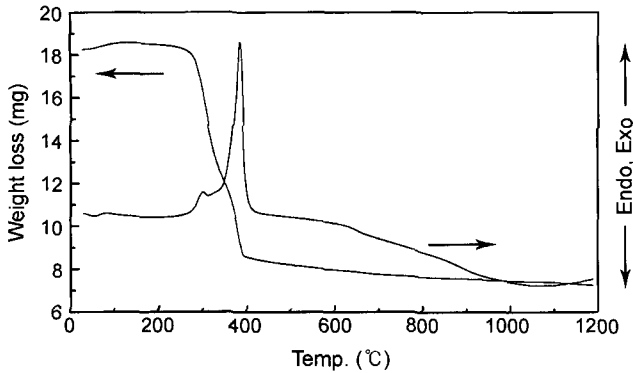


Fig. 3. TG/DTA curves of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> gel powder.

기물들의 분해에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 측정된 시료의 양은 약 20 mg, 승온율은 10°C/min에서 수행하였다. TG/DTA 그림에서 보면, 400°C에서 약 11 mg의 중량감소를 보인다. 150°C에서 나타나는 약간의 중량감소는 건조 시 겔 내부의 일부 존재하고 있던 용매와 겔에 부착된 물분자의 탈착에 의한 것이며 또한 리간드의 분해에 의한 것으로 판단된다. TG 곡선에서 300~400°C 부근의 급격한 중량감소 현상은 DTA 곡선에서의 발열피크와 일치한다. 이 발열피크는 페로브스카이트 타입의 결정화를 형성하기 위한 고분자 전구체의 연소에 의한 것으로 보여지며 이는 Y. Shimizu 등의 연구 결과와도 일치한다.<sup>2)</sup> 또한 700°C에서 약간의 중량감소를 보이는 것은 잔류 carbonate가 완전히 제거되어 결정화가 이루어지기 때문이다. 이러한 결과는 다음의 FT-IR, 그리고 CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy 및 XRD 분석결과와 일치한다.

3.3. 분말의 구조적 특성

분말의 열처리 온도에 따른 구조적 변화를 알아보기 위해 300°C 및 500°C에서 1시간동안 열처리한 분말에 대한 FT-IR 스펙트라를 얻어 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2에서의 졸 용액에 대한 FT-IR 스펙트라에서 보여 지는 것과 같이, 3462 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는 O-H 신축진동에 의한 흡수 스펙트럼이며, 2800~3000 cm<sup>-1</sup>에 볼 수 있는 2개의 피크는 C-H 신축진동에 의한 것이다. 그러나 졸 용액에서 나타났던 C=O 신축진동 피크(1700 cm<sup>-1</sup>)는 사라지고 1552 cm<sup>-1</sup>과 1467 cm<sup>-1</sup>에서 COO<sup>-</sup>의 비대칭, 대칭 신축진동 피크가 새롭게 얻어졌다. 그리고 1300~1400 cm<sup>-1</sup> 사이에 보이는 흡수 피크들은 CH<sub>3</sub> 굽힘 진동의 결과에 의한 것이다. 1080 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 피크는 O-C-O 신축진동에 의한 것이고, C-C 신축진동은 930 cm<sup>-1</sup>에서 볼 수 있다. 온도가 증가함에 따라(a→c) O-H 피크는 소멸되었고, 그 외의 피크들도 감소 및 소멸현상을 보였다. 300°C와 500°C에서 열처리한 후 뚜렷해지는 850 cm<sup>-1</sup>의 피크

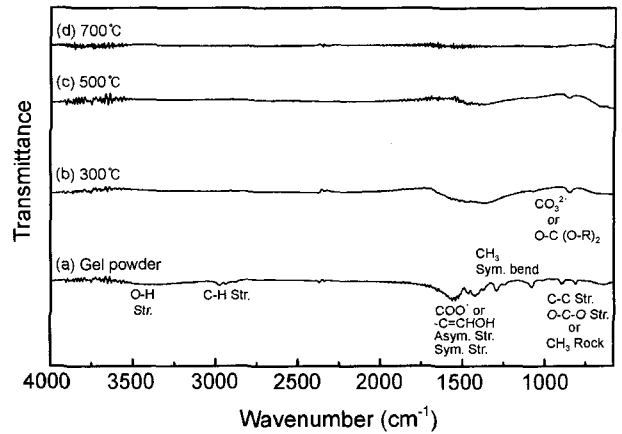


Fig. 4. FT-IR spectra of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> gel powders obtained from different heat-treatments.

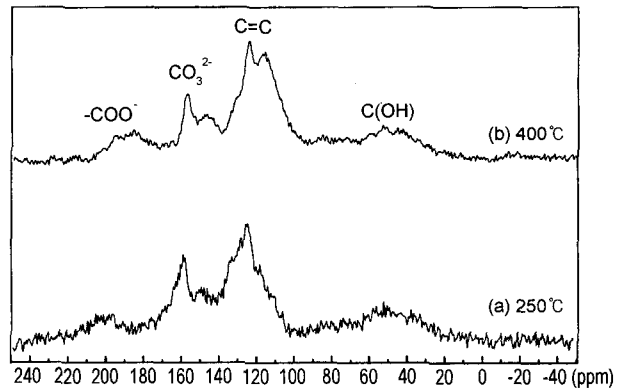


Fig. 5. CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectra of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> gel powders obtained from different heat-treatments.

는 착물 중심에 강하게 배위되어 있는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 O-C(O-R)<sub>2</sub>의 굽힘 진동에 의한 것으로 보여지며,<sup>7)</sup> 이는 중간상인 oxycarbonate가 형성되었음을 확인할 수 있는 흡수 스펙트럼이다.<sup>8)</sup>

건조시킨 분말을 250°C와 400°C에서 열처리한 뒤 300 MHz CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy를 이용해 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 자성을 띠고 있는 물질이어서 전체적으로 broad한 데이터를 보여준다. Fig. 5(a)는 250°C에서 열처리된 분말을 측정된 것으로, 195~210 ppm에서는 -COO<sup>-</sup> 중의 carbonate기에 대응하는 피크가 나타나고, 160 ppm과 147 ppm에서는 oxycarbonate 중간상을 짐작케 하는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 중의 C-O기에 해당하는 피크가 나타난다. 125 ppm은 -C=C-기 때문에 얻어지고 60 ppm은 C(OH) 피크에 해당한다. (b)의 400°C에서 열처리된 분말의 경우, 결정화가 진행되면서 피크들의 변화가 뚜렷해지며 -C=C- 피크가 더욱 성장했음을 알 수 있고, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 피크와 -COO<sup>-</sup> 피크도 여전히 존재하였다.<sup>8)</sup> 이와 같은 NMR 스펙트라의 분석결과는 FT-IR의 분석결과와도 일치하였다.

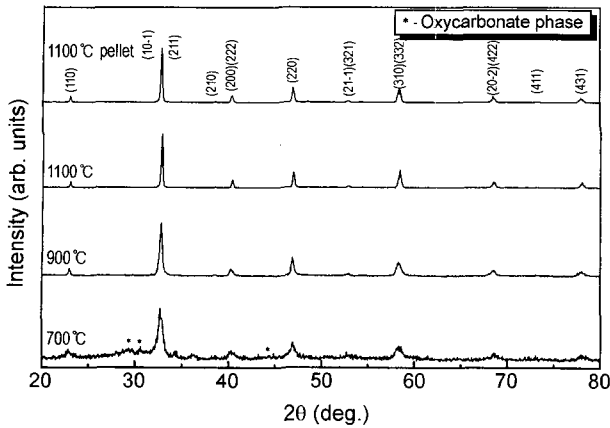


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powder and pellet obtained from different heat temperatures for 1 h.

결정구조의 분석을 위하여 CuK $\alpha$  단일파장에서 X-선 회절기를 이용하여 분말과 소결된 pellet에 대하여 Fig. 6에 나타내었다. 분말과 소결된 pellet 모두 능면체 구조가 형성되었음을 그림으로부터 알 수 있다.

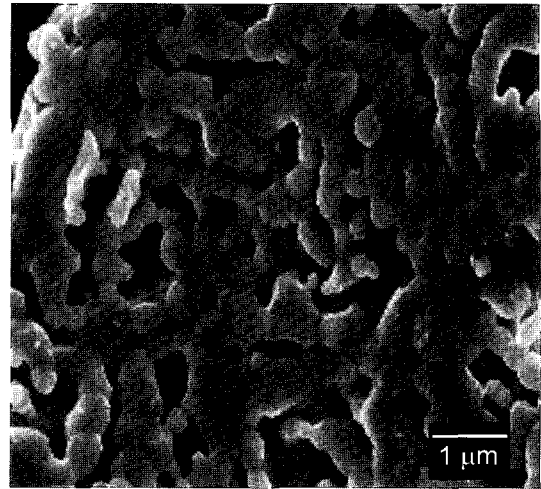
능면체 구조의 격자상수는 육방정계 구조로부터 구할 수 있다. 능면체 구조와 육방정계 구조는 다음과 같은 관계식이 성립한다.<sup>9)</sup>

$$h = \frac{1}{3}(2H + K + L), \quad k = \frac{1}{3}(-H + K + L), \quad l = \frac{1}{3}(-H - 2K + L)$$

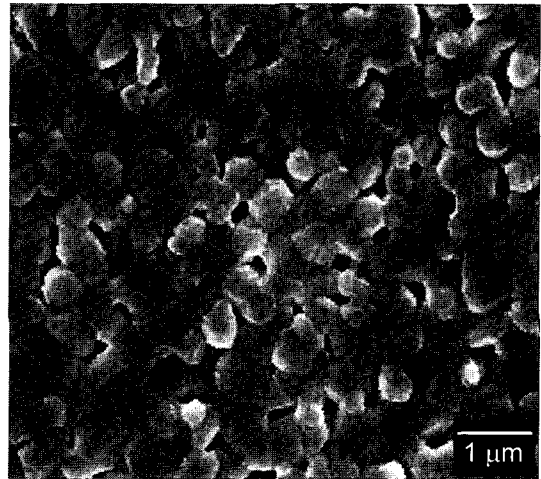
$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2 + c_H^2}, \quad \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c_H/a_H)^2}}$$

여기서  $h, k, l$ 은 능면체 지수 값이며, 육방정계 구조의 지수 값  $H, K, L$ 로부터 구할 수 있다.  $c_H/a_H$ 의 비가 2.45일 때  $a$ 의 각도는  $60^\circ$ 가 되고, 능면체의 격자점은 면심입방격자가 된다. X-선 회절 실험으로부터 얻어진 pellet의 격자상수는  $a=5.4504 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=60.87^\circ$ 였으며, 분말의 경우  $700^\circ\text{C}$ 에서 페로브스카이트 상과 oxycarbonate 상을 모두 가지고 있으나  $1100^\circ\text{C}$ 로 열처리 온도가 증가함에 따라 중간 상에 의한 회절 피크는 사라지고 페로브스카이트 상을 나타내는 피크가 뚜렷하게 성장하였음을 알 수 있다.<sup>7)</sup> P. Shuk *et al.*<sup>10)</sup>과 R. Mahendiran *et al.*<sup>11)</sup> 등은  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  계에서  $x < 0.2$ 일 경우 능면체 구조를 갖는데 특히  $\text{La}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{MnO}_3$ 일 때  $a=5.443 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=60.534^\circ$ 으로 보고하였고,  $x \geq 0.2$ 일 경우 입방정 구조를, P. G. Radaelli *et al.*<sup>12)</sup> 등은  $x$ 가 0.25일 때 고온에서 능면체 구조를 갖는다고 보고하였다.

시료의 La 및 Ca의 조성비를 알아보기 위하여 소결된 pellet에 대하여 ICP-AES 유도결합 플라즈마 방출분광기를 이용하였다. 시료들은 3번씩 분석되었으며, 각각의 평균값을 이용하여 양이온 조성을 알아내었다. 분석결과 La는 400,754 ppm, Ca는 41,984 ppm, Mn은 301,138 ppm으



(a)



(b)

Fig. 7. FE-SEM micrographs of (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  powder and (b) sintered pellet annealed at  $1100^\circ\text{C}$  for 1 h.

로, 조성비는 La 64.02%, Ca 4.845%와 Mn 46.42%이며  $\text{La}_{0.878}\text{Ca}_{0.122}\text{MnO}_3$ 가 형성되었음을 알 수 있었다. 분말과 소결된 pellet의 미세구조를 알아보기 위해 FE-SEM을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 분말과 소결된 pellet에 대한 입자크기와 열처리 후 미세구조를 15,000배율로 관찰한 사진이다. 분말의 평균입자 크기는 460 nm이고, 소결된 pellet의 경우는 500 nm였다.

소결된 pellet의 자성 연구를 위해 액체 질소 하에서 77 K까지 자기장을 인가하지 않은 상태로 냉각시킨 후, 온도를 올리면서 자기장을 인가하여 각각  $T_c$  이상의 온도 영역까지 자기 모멘트를 측정하였다. Fig. 8의 이력곡선으로부터 얻어진 포화 자화( $M_s$ )값은 77 K에서 88.07 emu/g로 측정되었다. Fig. 9는 온도 변화에 따른 자화곡선을 나타낸다. 단위온도 구간에서 자화 값이 가장 급격하게 감소하는 지점을  $T_c$ 로 결정하였고,<sup>13)</sup>  $T_c=240 \text{ K}$ 에서 자화

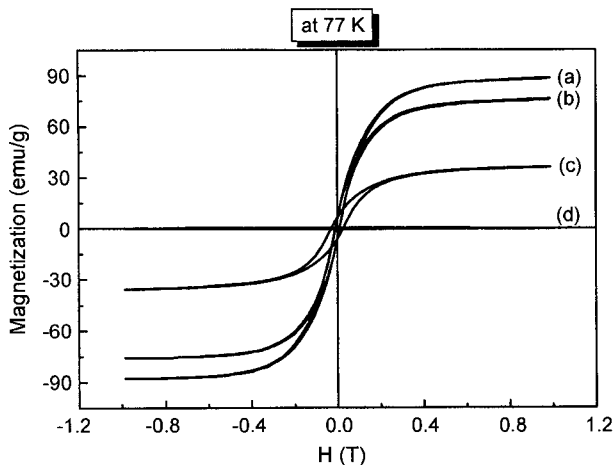


Fig. 8. Hysteresis loops of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ ) as a function of annealing temperature of 77 K, (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{air})$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{O}_2)$ , (c)  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(\text{air})$ , and (d)  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3(\text{air})$ .

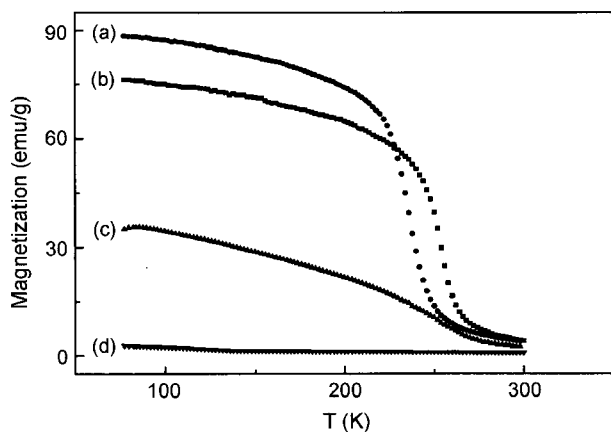


Fig. 9. Temperature dependence of magnetization for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ ), (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{air})$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{O}_2)$ , (c)  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3(\text{air})$ , and (d)  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3(\text{air})$ .

값이 최대가 되었다.

#### 4. 결 론

졸-겔 법을 이용하여 페로브스카이트 구조를 갖는  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  분말과 소결된 pellet를 제조하기 위한 최적 조건을 찾고, 그 구조의 변화를 분석한 뒤 자화의 특성을 연구한 결과는 다음과 같았다.

1. 용매를 propionic acid와 methanol의 혼합 용매를 사용하고 PEG (15 wt%) 용액을 이용하여 공기 중에서 안정한  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  졸 용액을 합성하였다.

2. FT-IR, CP/MAS  $^{13}\text{C}$  solid state NMR spectroscopy 그리고 TG/DTA의 분석 결과 oxycarbonate 중간상을 관찰

할 수 있었다. 약 20 mg의 시료 중 11 mg의 중량 감소를 보였으며, 700°C 이상에서 잔류 carbonate가 완전히 제거되어 페로브스카이트 결정이 이루어졌음을 알 수 있었다.

3. X-선 회절 실험 결과 열처리된  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 는  $a=5.4504 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=60.87^\circ$ 의 격자 상수를 갖는 능면체 구조로 분석되었다.

4. 소결된 pellet의 포화 자화( $M_s$ )값은 77 K에서 88.07 emu/g이었으며  $T_c$  값은 240 K이었다.

#### 감사의 글

이 연구는 2002학년도 이 세웅 박사 학술 진흥 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- B. Dabrowski, R. Dybziński, Z. Bukowski, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, "Oxygen Content and Structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+d}$  as a Function of Synthesis Conditions," *J. Solid State Chem.*, **146** 448-57 (1999).
- Y. Shimizu and T. Murata, "Sol-gel Synthesis of Perovskite Type Lanthanum Manganite Thin Films and Fine Powders using Metal Acetylacetonate and Poly(vinyl alcohol)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2702-04 (1997).
- S. W. Kwon, S. B. Park, and S. T. Hwang, "Preparation of Lithium Aluminate via Polymeric Precursor Routes," *J. of Nuclear Mater.*, **257** 172-79 (1998).
- J. Gando, P. Dhamelincourt, C. Pelegris, M. Jraisnel, and A. Le Maguer Mayot, "Raman Spectra of Oligomeric Species obtained by Tetraethoxysilane Hydrolysis-polycondensation Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **208** 247-58 (1996).
- X. Li, H. Zhang, F. Chi, S. Li, B. Xu, and M. Zhao, "Synthesis of Nanocrystalline Composite Oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  with the Perovskite Structure using Poly(ethylene glycol) Gel Method," *Mat. Sci. and Eng. B*, **18** 209 (1993).
- H. B. Park, H. J. Kweon, S. J. Kim, and K. Kim, "Preparation of  $\text{LaMO}_3$  (M: Cr, Mn, Co) Fine Powders using PEG," *J. Kor. Chem. Soc.*, **38** [11] 852-55 (1994).
- S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis, and H. Nickel, "Sol-gel Synthesis of Strontium-doped Lanthanum Manganite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [4] 964-70 (1992).
- M. W. Jung, H. J. Son, and J. Y. Lee, "Preparation and Characterization of  $\text{BaTiO}_3$  Powder and Thin Film using Chelating Ligand," *J. Kor. Ceram. Soc.*, Submitted
- B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," pp. 624-26, 1990.
- P. Shuk, L. Tichonova, and U. Guth, "Materials for Electrodes based on Rare Earth Manganites," *Solid State Ionics*, **68** 177-87 (1994).
- R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal, and N. R. Rao, "Structure, Electron-transport Properties, and Giant Magnetoresistance of Hole-doped  $\text{LaMnO}_3$  Systems," *Phys. Rev. B*, **53** [6] 3348-58 (1996).

12. P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, and S. W. Cheong, "Charge, Orbital, and Magnetic Ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, **55** [5] 3015-23 (1997).
13. L. E. Hueso, F. Rivadulla, R. D. Sanchez, D. Caeiro, C. Jardon, C. Vazquez, J. Rivas, and M. A. Lopez-Quintela, "Influence of the Grain-size and Oxygen Stoichiometry on Magnetic and Transport Properties of Polycrystalline  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  Perovskites," *J. Magn. Magn. Mater.*, **189** 321 (1998).