

졸-겔법으로 합성한 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 의 분말과 펠렛의 특성

정미원[†] · 이지윤 · 김현정

성신여자대학교 화학과

(2004년 7월 8일 접수, 2004년 10월 26일 채택)

Characteristics of $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ Powder and Pellet Prepared by Sol-Gel Process

Miewon Jung[†], Jiyun Lee, and Hyunjung Kim

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul, 136-742 Korea

(Received July 8, 2004; accepted October 26, 2004)

아세틸아세톤이 치환된 금속-킬레이트 착물에 polyethylene glycol를 첨가시켜 안정하고 균일한 졸 용액을 얻은 뒤, 페로브스카이트 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 의 분말과 펠렛을 합성하였다. 반응과정에 대한 구조변화를 FT-IR과 XRD 분석기로 추적하였고, 입자 크기와 균일도를 살펴보았다. 그리고 온도의 함수로서의 자기적 특성을 관찰하였다.

$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ colossal magnetoresistance (CMR) powders and pellets were synthesized by sol-gel process involving a stable metal chelate complex with acetylacetone. The structural changes of reaction mixture were monitored by FT-IR spectroscopy and X-ray diffractometry. The microstructure of sintered samples and the cation composition of gel powder were studied by FE-SEM/EDS and ICP-AES. The magnetic property was investigated as a function of temperature.

Keywords: $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ CMR, FE-SEM/EDS, ICP-AES, magnetic property

1. 서 론

외부 자기장의 유무에 따라 초거대 자기저항 효과를 나타내는 페로브스카이트 망간 산화물은 차세대 디지털 소자 구성에 필요한 재료로써 그 잠재성이 충분하나 최대 MR 비를 얻기 위해서는 높은 외부 인가자기장이 필요하다[1,2] 따라서 응용함에 있어서 극복해야 할 문제를 해결하기 위한 물성 및 메커니즘에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

졸-겔 법으로 제조된 물질들은 기존의 분말 용융법으로 제조된 것들과는 달리 낮은 온도에서 기계적으로나 화학적으로 안정성이 큰 균일 상을 만들 수 있으며 제조하기 곤란한 조성들도 쉽고 간단하게 제조할 수 있다[3]. 특히 polyethylene glycol (PEG)와 같은 고분자를 첨가시키면 용액 상에서 금속 양이온들과 상호 작용하여 금속이온들을 잘 분산시키므로 조성이 균일한 혼합물을 만들 수 있으며, 용매가 제거될 때 고분자 사슬이 금속 이온을 둘러싸 금속염들의 결정화를 억제시키므로 미세한 분말을 합성할 수 있고, 보다 저온에서 페로브스카이트 상을 얻게 한다.

본 연구에서는 단일상의 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 분말과 펠렛을 제조하기 위하여 고분자 PEG 용액을 첨가시킨 졸-겔법을 이용하였다. 페로브스카이트 상이 형성되는 과정에서의 반응 중간상과 결정 구조를 알아보고 시료의 양이온 조성 비율과 결정의 미세구조 및 크기를 관찰하였다. 또한 결정화된 펠렛에 대해 온도의 함수로서의 자기적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

Lanthanum(III) 2,4-Pentanedionate 2 mmol과 Calcium(II) 2,4-Pentanedionate 8 mmol을 프로피온산과 메탄올의 혼합용매(4:1) 250 mL에 녹이고, Manganese(III) 2,4-Pentanedionate 10 mmol을 가하여 실온에서 교반시켰다. 15 wt%의 PEG 용액을 1.44 mL를 넣은 뒤 5 h 동안 환류시킨 다음, 실온에서 48 h 동안 교반하여 맑은 용액을 얻었다. 졸 용액을 증발 건조시킨 뒤, 150 °C 진공 오븐에서 48 h 건조시켜 겔 분말을 얻었으며, 250 °C에서 그리고 300 °C에서부터 1100 °C까지 200 °C 간격으로 1 h 동안 열처리 하였다. 펠렛의 제조법은 800 °C에서 분말을 1 h 동안 하소공정을 수행한 뒤 이를 agate mortar에서 곱게 갈고 유압 프레스를 이용하여 원통형의 알약모양으로 성형한 후, 1100 °C에서 1 h 동안 소결시켰다. 열처리 온도에 따른 화합물의 구조 변화 그리고 반응의 중간생성물 등을 알아보기 위해 적외선 분광분석기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)로 4000~400 cm^{-1} 범위에서 KBr과 시료를 각각 100대 1로 혼합하여 디스크 형으로 만들어 측정하였다.

결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Philips X'PERT-MPD)로 $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, 주사범위 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$, scan step은 0.04° 그리고 scan time은 0.08 s의 조건에서 수행하였다. 제조된 시료의 양이온 조성 비율은 유도결합 플라즈마 방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, 138 Ultrace)를 사용하여 측정하였다. 입자크기, 분포 그리고 입자형태 등을 알아보기 위해서 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Elec-

[†] 주 저자(e-mail: mwjung@sungshin.ac.kr)

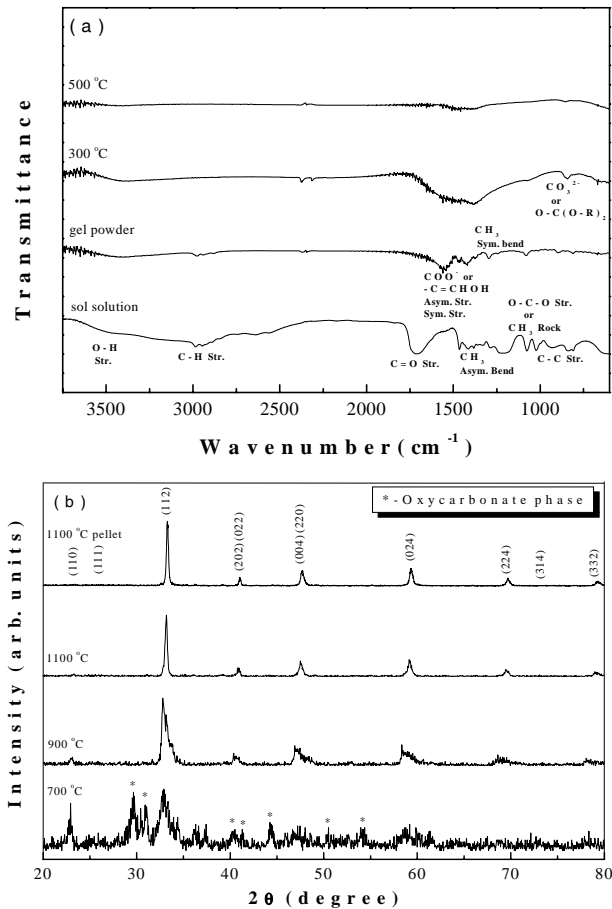


Figure 1. (a) FT-IR spectra of $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ sol solution and gel powders (b) X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ obtained from different heat treatments.

tron Microscopy, JSM-6700F, JEOL, JAPAN)과 EDS (Energy dispersive X-ray Spectrometer, EDAX)를 사용하여 가속전압 15 kV에서 15000 배율로 측정하였다. 결정화된 분말의 자기적 특성을 SQUID 자기계(Quantum design)를 사용하여 1~7 Tesla에서 온도를 5 K에서 350 K로 변화시키면서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

아세틸아세톤이 치환된 금속 분말의 용해도는 금속의 종류에 따라 다르므로 적당한 용매를 선택하기 위하여 알코올 용매 ROH (R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇)와 CS₂, CCl₄, C₆H₆ 등에 대해 시도하였고 프로피온산과 메탄올의 혼합용매가 가장 적합하였다. 혼합비율은 1:4, 2:3, 3:2, 4:1 (vol%)로 변화시켰으나 혼합비율이 4:1 (pH 4)일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 에틸렌글리콜과 메탄올을 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. 이들 출발 물질을 혼합용매에 용해시켜 pH를 조절하고, 가수분해 물질인 동시에 고분자 킬레이팅 제인 PEG (15 wt%) 용액을 첨가했을 때 침전이 바로 생기지 않고 공기 중에서도 안정하여 취급이 편리한 졸 용액을 얻을 수 있었다. 무기 질산염 분말을 출발물질로 사용했을 때 수산화물이 공침되어 안정한 형태의 용액 상을 얻을 수 없었고, 탄산염의

경우 고온에서 분말을 용융시켜야 하는 문제점이 있었다. PEG의 첨가와 함께 아세틸아세톤을 치환시킨 유기 금속 킬레이트 물질을 선택했을 때 다성분계 안에서 산소를 가교로 한 복합 산화물의 망상 구조를 안정화시켜 졸 용액 상태에서 단일 상의 페로브스카이트 망상 산화물을 얻을 수 있었다. 페로브스카이트 구조형의 분말들이나 박막 제조시 고분자인 시트르산, 폴리비닐 알코올, PEG 등의 첨가 방법은 이미 보고된 바 있다[4-6]. 고분자 용액의 첨가는 금속이온을 착화시켜 유동도를 감소시키므로 양이온이 쉽게 뭉치거나 침전이 생성되는 것을 억제시켜 화학적 균질성을 가져와 균일한 나노 사이즈의 분말 및 얇은 박막을 제조할 수 있다.

반응 중간상을 관찰하기 위하여 얻어진 Figure 1(a)는 졸 용액에서와 열처리과정을 거친 분말에 대한 IR 스펙트라이다. 3400~3500 cm⁻¹에서는 가수분해 반응과정에서 생긴 OH기에 의해 넓은 띠가 관찰되며, 2800~3000 cm⁻¹에 있는 2개의 피크는 혼합용액 중에 존재하는 CH 기의 신축진동에 의한 것이다. 1712 cm⁻¹ 근처의 넓은 피크들은 유기 리간드 중의 C=O 신축진동에 의한 것이며, 1552 cm⁻¹과 1467 cm⁻¹의 피크들은 반응 중간에 형성된 oxycarbonate를 나타내는 COO⁻ 또는 -C=CHOH기에 의한 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동에 의한 것이다(Figure 1(b)). 또한, 1380~1420 cm⁻¹에서 2개의 약한 피크들은 CH₃ 굽힘진동의 결과로 얻어지는 흡수 피크들이다. 300 °C에서 열처리한 스펙트라이에서의 1020 cm⁻¹와 1076 cm⁻¹ 피크는 O-C-O에 의한 신축진동 또는 CH₃의 굽힘진동(rocking vibration)에 기인하며, C-C 신축진동은 930 cm⁻¹에서 나타난다. 겔 분말에 대한 열처리 온도가 증가함에 따라 OH와 CH 그리고 C=O 신축진동에 의한 피크들은 상대적으로 감소 또는 소멸된다. 그리고 중간상으로 oxycarbonate가 형성되었음을 300 °C와 500 °C에서 열처리한 분말에서 관찰되는데, 842 cm⁻¹의 CO₃²⁻와 O-C(O-R)₂에 의한 굽힘진동 피크들로부터 알 수 있다[7].

분말과 펠렛에 대한 결정구조를 X-선 회절기로 분석하여 Figure 1(b)에 나타내었다. 700 °C에서는 페로브스카이트 상과 oxycarbonate 중간상 모두를 가지고 있으나, 이 온도 이상에서는 oxycarbonate 상에 의한 회절피크들은 사라지나 페로브스카이트 상에 의한 피크들은 뚜렷하게 성장했다[8]. FT-IR 분석결과와 마찬가지로 oxycarbonate 중간상을 거쳐 페로브스카이트 상이 형성되었음을 알 수 있고, 분석 결과 a₀=5.4039 Å, b₀=5.2578 Å, c₀=7.5277 Å의 사방정계 구조가 얻어졌다. 유도결합 플라즈마 방출분광기를 이용해 3번씩 측정하여 평균값으로 양이온 조성비를 계산하였고, La 13.72%, Ca 24.37% 그리고 Mn 61.91%로서 조성비는 La_{0.235}Ca_{0.765}MnO₃임을 알 수 있었다. 분말과 소결된 펠렛에 대한 FE-SEM/EDS를 측정하여 Figure 2(a)와 (b)에 나타내었다. (a)는 분말을 1100 °C에서 열처리하여 측정된 사진이고, (b)는 800 °C에서 하소공정을 거쳐 펠렛으로 성형한 후 1100 °C에서 소결과정을 거친 시편의 사진이다. 균일하고 조밀하게 분포되었고, 분말의 평균 입자 크기는 709 nm이었으며 소결된 펠렛의 경우는 672 nm이었다.

Figure 2(c)의 이력곡선은 각 시료의 포화 자기장에 대한 것으로, 소결된 펠렛을 액체 질소 하에서 77 K까지 자기장을 인가하지 않은 상태로 냉각시킨 다음 온도를 올리면서 자기장을 인가하여 자기 모멘트를 측정하였다. 포화 자화(M_s)값은 77 K에서 0.33 emu/g로 측정되었으며, 온도의 변화에 따른 자화 곡선은 완만하다. Figure 2(d)의 역자화 곡선을 분석하면, 단위온도 구간에서 자화 값이 가장 급격하게 감소하는 230 K 이하에서는 상자기성의 charge ordering이 관찰되는 반면 이 온도 이상에서는 charge가 무질서한 상태로 변화하였다. 시료의

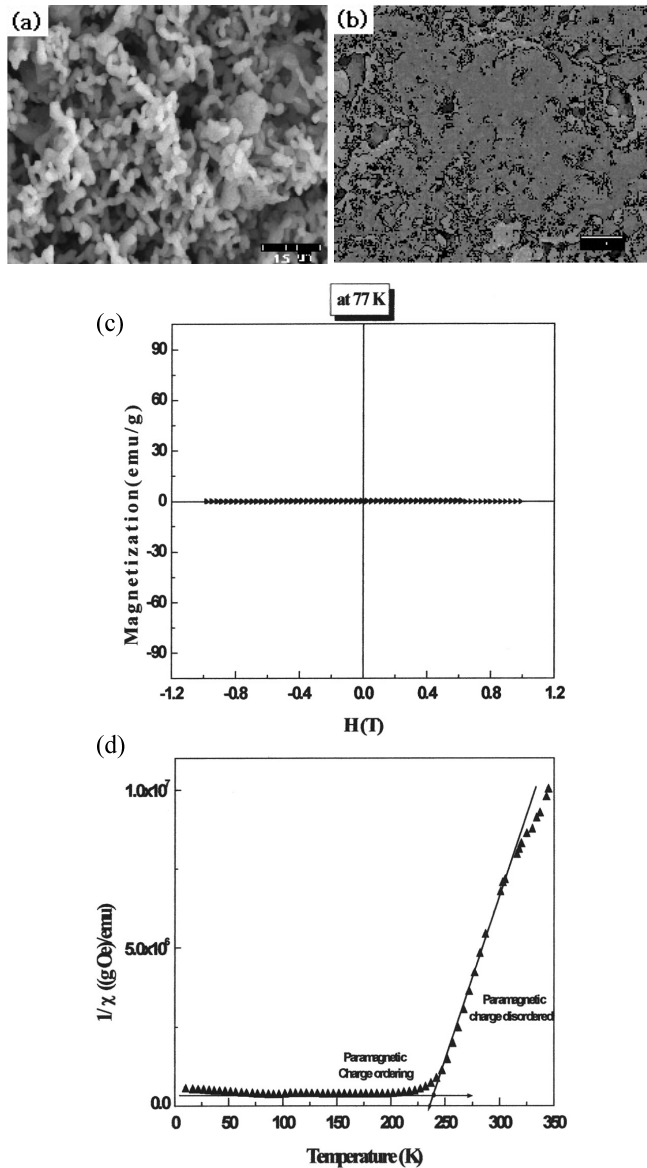


Figure 2. (a) FE-SEM micrographs of the powder (b) FE-SEM micrographs of the sintered pellet at 1100 °C/1 h (c) Hysteresis loops of the pellet at 77 K (d) Temperature dependence of inverse magnetic susceptibility.

제조 방법과 열처리 조건 등은 복합 산화물의 구조와 특성에 밀접한 관계가 있으며, 본 연구에서 온도와 자기적 성질로부터 얻어진 자료와 P. Shiffer 등이 발표한 상평형 범주안의 조성비에서 기대되는 자기적 성질과 일치하였다[9].

4. 결 론

금속-킬레이트 출발물질을 이용해 PEG를 첨가시켜 합성한 페로브스카이트 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 분말과 펠렛은 균일하고 조밀한 구조를 지녔다. 열처리 온도를 변화시켜 분석한 결과 oxycarbonate 중간상을 거쳐 결정이 형성됨을 알 수 있었다. 700 °C 이상에서 잔류 carbonate가 완전히 제거되어 $a_0 = 5.4039 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.2578 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.5277 \text{ \AA}$ 의 격자 상수를 갖는 단일상의 사방정계 구조를 지녔고, 화학적 조성비는 $\text{La}_{0.235}\text{Ca}_{0.765}\text{MnO}_3$ 이었다. 나노 크기의 균일하게 분포된 분말과 펠렛을 관찰하였으며, 포화 자화(M_s)값은 77 K에서 0.33 emu/g이었고 상 자기성이 관찰되었다.

감 사

“이 연구는 2003학년도 성신여자대학교 학술 연구 조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.”

참 고 문 헌

1. Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 1 (1999).
2. C. J. Lu and Z. L. Wang, *J. Mater. Res.*, **15**, 2454 (2000).
3. H. J. Hwang, J. H. Moon, M. Awano, and K. Maeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2852 (2000).
4. H. Taguchi, S. Matsura, M. Nagao, T. Choso, and K. Tabata, *J. Solid State Chem.*, **129**, 60 (1997).
5. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*, 17, John Wiley & Sons, London (1973).
6. M. W. Jung, J. Y. Lee, and H. J. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 434 (2003).
7. S. Bilger, E. Syskakis, A. Naoumidis, and H. Nickel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 964 (1992).
8. Y. Murakami, D. Shindo, H. Chiba, M. Kikuchi, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.*, **140**, 331 (1998).
9. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3356 (1995).