

$\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=Nd, Sm, La)의 소결 거동 및 특성

전감배 · 구본훈 · 이찬규[†]
창원대학교 나노·신소재공학부

Sintering behavior and characterization of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=Nd, Sm, La)

Gom Bai Chon*, Bon Heun Koo and Chan Gyu Lee[†]

School of Nano & Advance the Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(2005년 11월 21일 접수, 2005년 12월 23일 최종수정본 접수)

Abstract Effects of doping rare earth element on Ln site of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=Nd, Sm and La) were examined from sintering behavior, structure and magnetic properties. Sintering reactions proceeded rapidly in order of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. This result can be explained by diffusivity of metal cation. Size of a-axis increased as following order of $\text{La} < \text{Nd} < \text{Sm}$, whereas c-axis was not much changed. Curie temperatures of 123K for $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, 93K for $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 225K for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ were obtained. This result coincides with change of Mn-O bond length causing by a-axis lattice constant.

Key words Colossal Magnetoresistance(CMR), $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Nd, Sm, La), T_C , sintering, lattice change, sintering behavior.

1. 서 론

일반적으로 도체의 경우 자장을 가하면 전자의 흐름이 어려워 저항이 증가하는데, 이와 반대로 저항이 급격히 감소하는 현상을 보이는 재료가 있다. 이러한 재료 중에서 저항이 1000% 이상 감소하는 현상을 보이는 것을 초거대자기저항(colossal magnetoresistance; CMR) 재료라고 하며,¹⁾ 자기 및 광자기 디스크 저장장치에서의 정보 저장, MR헤드 그리고 비 휘발성 메모리 등으로 응용분야의 확대가 기대되고 있다.

1994년 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 에피택시 박막에서 127,000%의 MR값이 보고된 후,²⁾ CMR효과를 나타내는 perovskite 구조의 LnMnO_3 형 Mn산화물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Ln이온의 자리는 Mn보다 이온 반경이 큰 La, Nd, Pr, Sm과 같은 3가의 희토류 이온이나 Ca, Sr, Ba, Pb와 같은 2가의 알칼리토금속이 차지하며, 이러한 치환에 의해 유발되는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 혼합 전자가 약 3.3정도일 때 가장 큰 CMR효과를 얻을 수 있으며,³⁾ 대략 $0.2 < x < 0.4$ 의 범위에서 금속성 강자성체의 성질을 갖고 있음이 보고되고 있다.⁴⁾ 온도에 따른 저항의 최고치는 강자성체의 상전이온도 즉, 큐리온도(T_C) 부근에서 관찰되며, T_C 이하의 온도 영역에서는 금속성 저항거동

을 보이며 T_C 온도 이상의 온도에서는 반도체성 또는 절연체성 저항의 거동을 나타낸다. 하지만 최대한의 MR비를 얻기 위해서는 수 Tesla 크기의 높은 외부자장이 필요하고,⁵⁾ 상온 이하에서 높은 MR비가 나타나며,⁶⁾ CMR 효과에 대한 기구가 정확히 확립되지 않았다.⁷⁾ 또한 결정구조, 조성 및 제조공정 등이 특성에 미치는 영향에 대한 연구결과가 부족한 실정이다. 따라서 이와 같은 응용성에 있어서의 문제점을 극복하기 위해서는 제조공정 및 특성에 미치는 첨가 원소의 영향과 같은 재료 개발 관점에서의 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 Ln자리에 이온 반경이 다른 희토류 금속(Nd, Sm, La)을 치환하여 우선 치밀화된 조직을 얻기 위한 소결 조건을 확립한 후, 구조 및 T_C 에 미치는 희토류 원소의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

$\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=La, Sm, Nd)는 고상반응법을 이용하여 Fig. 1과 같은 순서로 제작하였다. 먼저 분말을 합성하기 위하여 Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , CaCO_3 , Mn_2O_3 (each of purity=99.9%)를 출발물질로 사용하여 정확한 무게비로 조성을 설정하였다. 혼합과 분쇄는 에탄올을 이용하여 습식분쇄를 행하였다. Thermogravimetric analyzer

[†]E-Mail : chglee@changwon.ac.kr

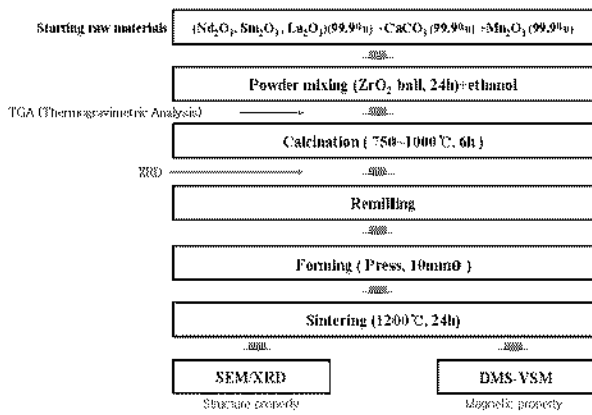


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

(TGA)를 이용하여 분말의 대략적인 하소온도를 결정한 후, 최적의 하소온도를 결정하기 위하여 750~1000°C 온도범위에서 6시간 동안 공기분위에서 하소하였다. 하소 후 1.5 ton/cm²의 힘으로 10 mm φ의 크기로 성형하였으며, 성형 시 pellet의 균열 및 파손을 막기 위하여 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 바인더로 첨가하였다. 성형된 시편은 1200°C에서 24시간 동안 5°C/min의 승온속도로 소결하였다.

분말의 특성 및 소결된 pellet의 구조적 특성은 전압 30 kV, 전류 40 mA, 2θ=20~80°, 스텝 간격 0.02° 그리고 스텝당 스캔시간은 10초의 조건하에서 X-ray diffractometer(XRD)로 측정하였으며, 소결된 pellet의 미세구조는 scanning electron microscope(SEM)으로 관찰하였다. 자기적 특성은 vibrating sample magnetometers(VSM)을 이용하여 상온에서 97 K까지 온도를 변화하여 측정하였으며, 측정된 hysteresis loop의 기울기로부터 자화율(χ) 값을 구한 후 1/ $\chi(1/(dM/dH)_{H=0})$ 대 T 그래프로부터 T_c를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속산화물과 탄산염을 이용하는 고상반응법을 이용하여 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 그리고 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 각각 제조하였다. 우선 대략적인 하소온도를 정하기 위하여 무기물들의 분해에 따른 시편의 중량 변화를 측정된 TGA 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말, (b)는 $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 그리고 (c)는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 TGA 그래프이다. (a)의 경우 750°C에서 9%, (b)의 경우 750°C에서 15%, (c)의 경우 700°C에서 9%의 무게감소를 보였다. 이는 CaCO₃ 중의 CO₂ 및 분말제조 과정에 함유된 무기물의 증발에 기인한 것으로, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 계 고상반응법의 경우 700°C 이상 온도영역에서 중량손실이 발생한다는 결

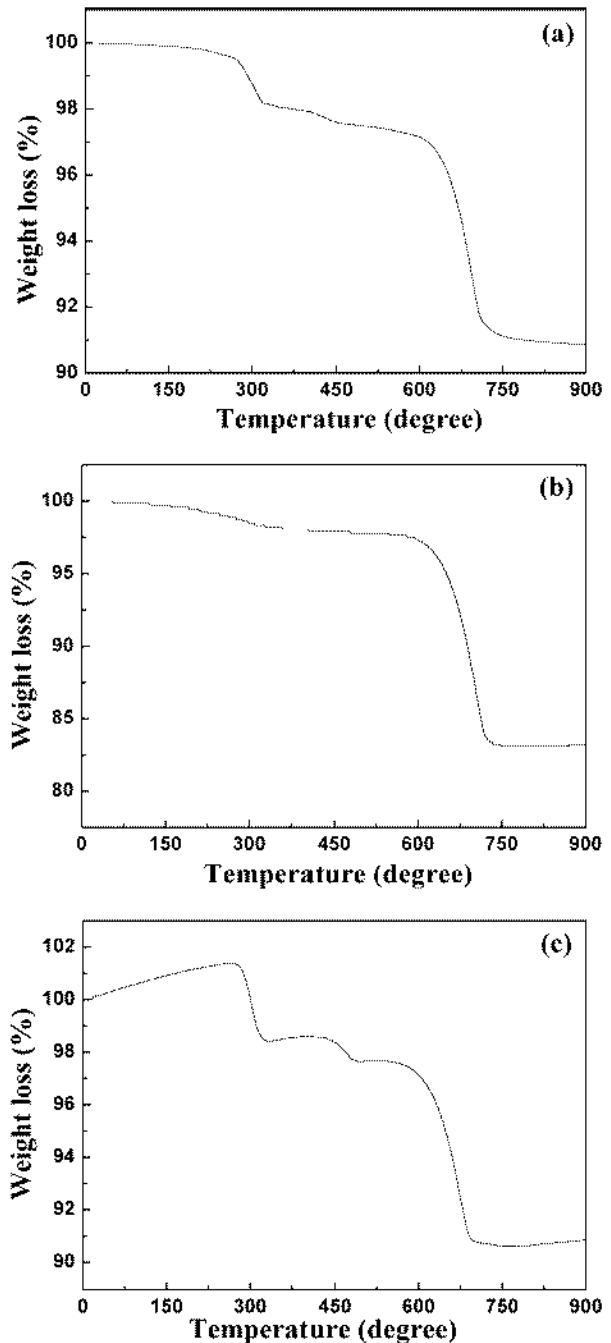


Fig. 2. TGA graphs of (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

과⁸⁾와 일치하였다. 이러한 결과로부터 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 그리고 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 750°C 이상의 온도범위를 하소 온도로 결정하였다.

최적 하소온도를 결정하기 위해 750~1000°C에서 6시간 하소한 시료의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 (a)의 경우 750°C와 800°C에서는 비 반응상과 perovskite상이 공존하고 있으며, 900°C와 1000°C에서 단상의 perovskite상이 형성되는 것을 알 수 있었

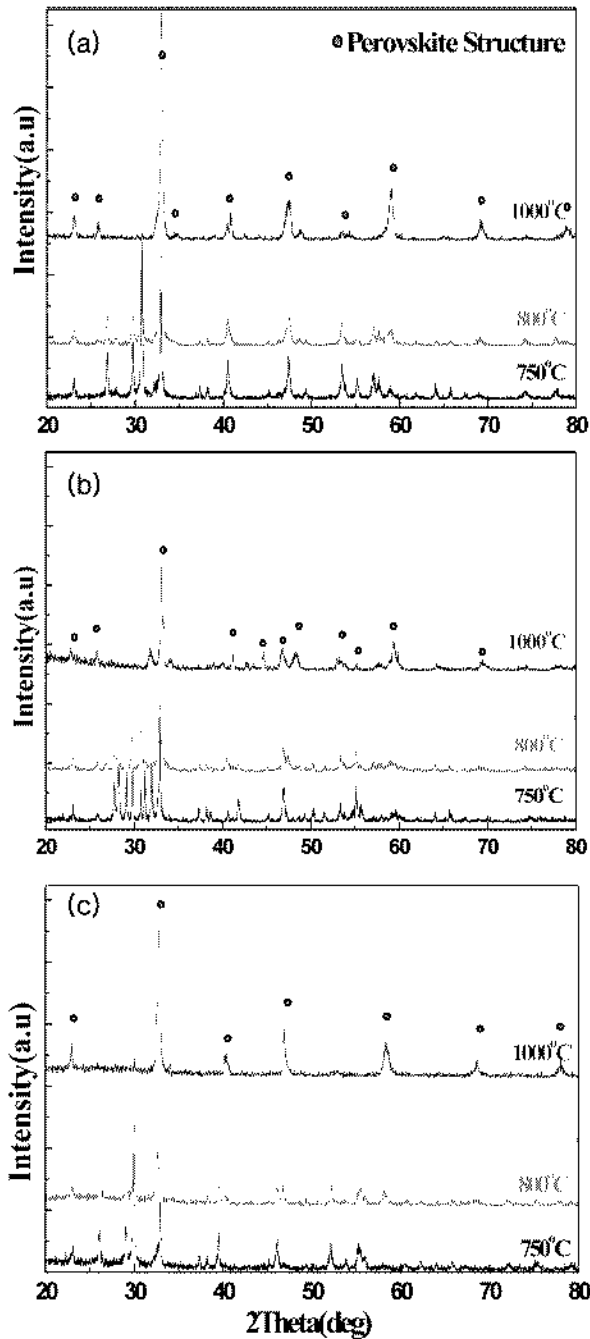


Fig. 3. XRD patterns of (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders calcined at 700~1000°C for 6 hrs.

다. (b)에서는 750°C, 800°C 그리고 900°C에서도 미 반응상과 perovskite상이 공존하고 있으며, 1000°C 단상의 perovskite상이 형성되었다. (c)에서 750°C와 800°C에서는 미 반응상과 perovskite상이 공존하고 있으며, 900°C와 1000°C에서 단상의 perovskite상이 형성되었다. perovskite 구조는 33°와 58° 부근에서 주 피크가 형성되어 있으며 하소온도가 높을수록 미반응 peak가 사라지면서 33°와

58° 부근의 perovskite의 주 피크 강도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 하소 온도가 증가함에 따라 중간상에 의한 회절 피크는 사라지고 perovskite 상을 나타내는 피크가 뚜렷하게 증가하는 것을 알 수 있다.⁸⁾ 한편 $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 경우 다른 산화물과는 달리 900°C에서 미 반응물질과 perovskite상이 공존하며 1000°C의 보다 높은 온도에서 perovskite 단상이 형성된 이유는 단일상의 perovskite 구조를 형성하기 위해선 각 양이온이 diffusion되어야 하는데 Sm의 경우 용질이 La와 Nd에 비해 다소 높아 양이온의 diffusivity 차¹²⁾로 인해 단일상으로 형성되기 어려운 것으로 사료된다.

소결 조직에 미치는 하소 온도의 영향을 알아보기 위해 750~1000°C의 온도범위에서 하소한 분말에 대해 1200°C에서 24시간 소결한 pellet에 대해 SEM으로부터 입계 크기와 미세구조를 관찰하였으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. (a)와 (c)에서는 750°C 그리고 800°C에서 약간의 pore가 남아 있으며, 900°C부터 치밀화되었으나, (b)는 750°C, 800°C 그리고 900°C에서도 약간의 pore가 존재하며 1000°C에서 치밀화되었다. 이는 같은 소결온도 일지라도 하소온도의 변화에 따라 미세조직도 변화 하며 하소온도가 높을수록 소결 시 치밀화된 구조와 급격한 입계 성장 거동을 따르고 있다. Sm의 경우 La와 Nd에 비해 높은 하소온도에서 치밀화되는 이유는 Fig. 3의 XRD결과에서도 보듯이 900°C에서 미반응상과 perovskite상이 공존된 상태에서 비교적 높은 소결온도를 취함으로써 미반응상이 입계성장의 억제를 가져왔다고 사료된다.⁹⁾ SEM 사진으로부터 1000°C에서 하소하고 1200°C에서 소결된 Sm, Nd, La의 평균 결정립 크기를 측정하였다. 평균 입계 size를 측정한 결과, (a)의 평균 입자 size는 약 5 μm , (b)는 약 2 μm , (c)는 약 20 μm 로 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 순서로 결정립의 크기가 빠르게 성장되는 것을 알 수 있다. 이는 La의 경우 다른 Nd, Sm과 비교하여 용질이 낮아 입자성장이 비교적으로 쉽게 일어나는 것으로 생각된다.

희토류 원소 치환에 따른 격자변화를 고찰하기 위해 1000°C에서 하소, 1200°C에서 소결한 pellet의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 (a), (b), (c) 모두 단상의 perovskite상이 형성되었다. Shuk 등¹⁰⁾과 Mahendiran 등¹¹⁾은 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 계에서 $x < 0.2$ 일 경우 rhombohedral구조를 갖고 $x > 0.2$ 인 경우 cubic 구조를 갖는다고 보고하였다. 따라서 curve fitting을 통하여 정확한 회절 각을 구한 후 계산된 격자상수 a, c를 Table 1에 나타냈다. a축의 크기는 희토류원소 La, Nd, Sm순서로 크게 증가 하였지만 c축의 크기는 희토류 원소에 상관없이 크게 변화하지 않았다. 이것은 Ln자리에 반경이 다른 희토류 원소를 치환하더라도 Mn-O 결합길이에 서 c축 방향으로 결합길이는 큰 변화가 없고 a-b 면상

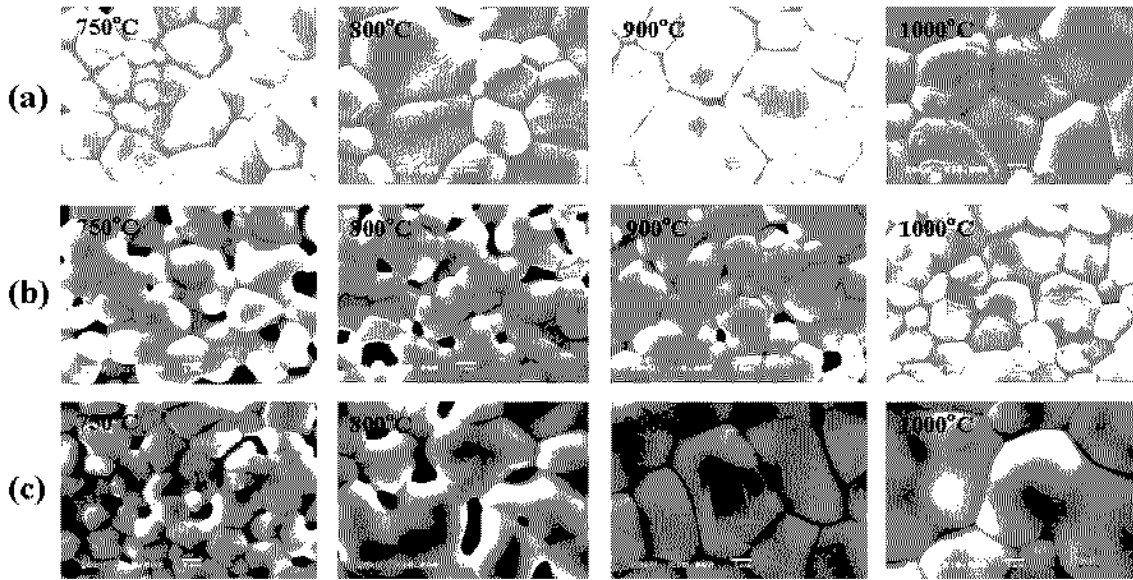


Fig. 4. SEM micrographs of (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ sintered pellet annealed at 1200°C for 24 hrs.

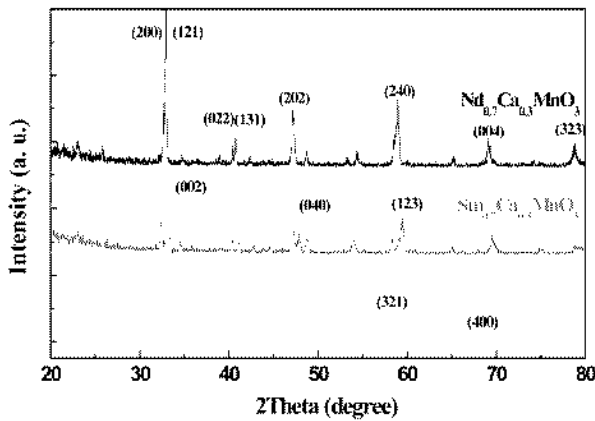


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=Nd, Sm, La) pellets after sintering at 1200°C for 24 hrs (calcination at 1000°C).

Table 1. Structural parameters of perovskites $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

A	ionic radii (Å)	a (Å)	c (Å)
Nd	1.00 (Nd^{3+})	7.545	5.713
Sm	0.96 (Sm^{3+})	7.667	5.776
La	1.06 (La^{3+})	5.765	5.729

의 Mn-O 결합길이만 주로 변화하는 것을 의미한다.¹²⁾

이러한 결과로부터 소결된 치밀한 pellet을 이용하여 액체질소 분위기에서 2Tesla의 자기장을 인가하여 97 K에서 300 K까지 측정된 이력곡선을 Fig 6에 나타내었다. (a)의 경우, 상온에서 상자성의 거동을 나타내고 온도가 감소함에 따라 123 K에서 강자성 거동을 나타내며 (b)는

93 K, (c)는 228 K에서 강자성으로 저동하였다. 또한 포화 자화값(M_s)은 (c)의 경우 228 K에서 107.4 emu/g 로 나타났다. 이는 기존의 논문 77 K에서 88.07 emu/g ¹³⁾보다 높은 값을 가졌다. 하지만 (a)와 (b)의 경우 측정된 VSM 외부자장의 최대값이 2 Tesla로 완전하게 포화되지 않아 더 큰 외부자장을 가해야만 정확한 포화자화값을 구할 수 있을 것이라 생각된다.

T_C 를 측정하기 위하여 가장 널리 사용되는 방식이 M-T곡선이다. 이 방식은 단위구간 내에서 자화값이 가장 급격히 감소하는 지점을 T_C 로 결정한다. 하지만 이 논문에서는 비교적 간단한 방식의 $1/\chi(dM/dH)_{H=0}$ vs T 그래프를 사용하였다. 이는 그래프의 직선과 만나는 x축의 온도를 T_C 로 결정하는 방식이다. Fig 7에서 (a)는 113 K, (b)는 93 K 그리고 (c)의 T_C 는 225 K로 결정되었다. $1/\chi(dM/dH)_{H=0}$ vs T로 구한 (c)의 경우 M-T곡선으로 구한 T_C 240 K¹³⁾와 거의 일치하는 결과를 보였다. 이는 화합물의 기본적인 결정구조가 같고 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 비가 같음에도 불구하고 다소 상이한 자기특성을 가지는 것은 $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에 희토류 금속 Nd, Sm, La이온이 치환되면서 반경이 다른 희토류 원소 첨가에 따른 Mn-O의 결합 길이 변화 등이 영향을 주는 것으로 사료된다.^{14,15)} 이는 격자상수 변화 값과 일치하는 결과이다.

4. 결 론

$\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=La, Sm, Nd)를 고상반응법으로 합성하고 치밀화된 pellet을 제조한 후 희토류 원소 첨가에 따른 구조의 변화 및 자기적 특성을 연구한 결과 다

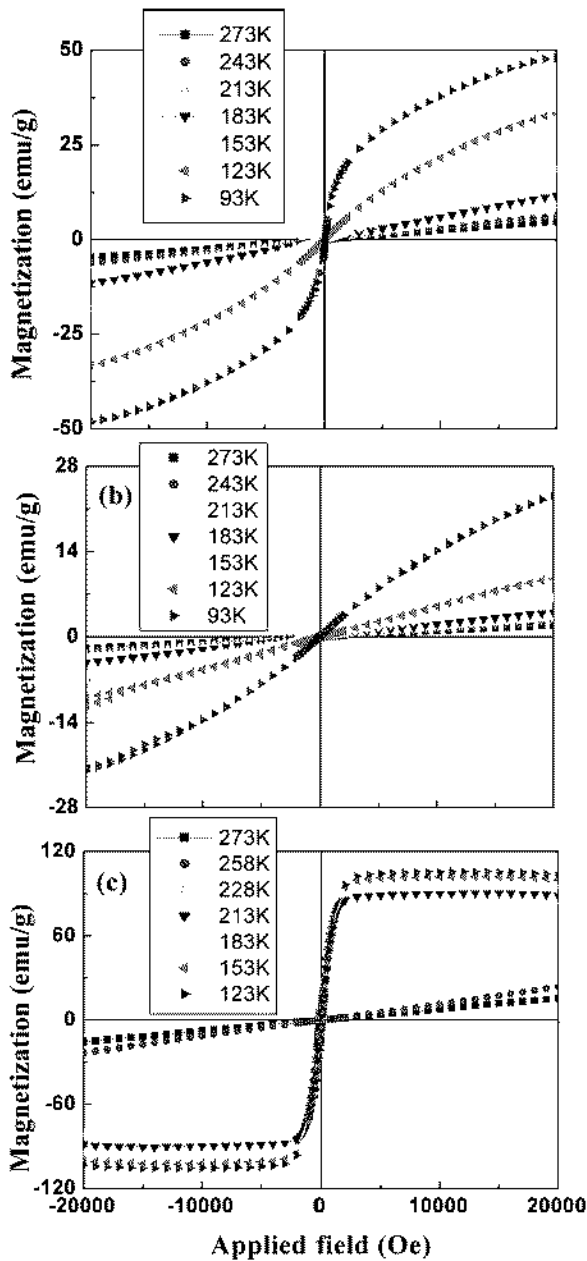


Fig. 6. Hysteresis loops of (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ after sintering at 1200°C for 24 hrs (calcination at 1000°C).

음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1200°C 에서 소결하였을 경우, $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 는 하소온도 900°C 부터, 그리고 $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 는 1000°C 에서 치밀화되었다.
2. 하소온도 1000°C 에서의 소결반응은 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 > \text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 순으로 빠르게 진행되었다. 이는 확산에 미치는 용질의 효과 즉 La과 Ca 같은 양이온의 diffusivity 차이에 의해 결정되며, 하소시 완전한 단상의 perovskite 구조를 가진 산화물은 소결시 치

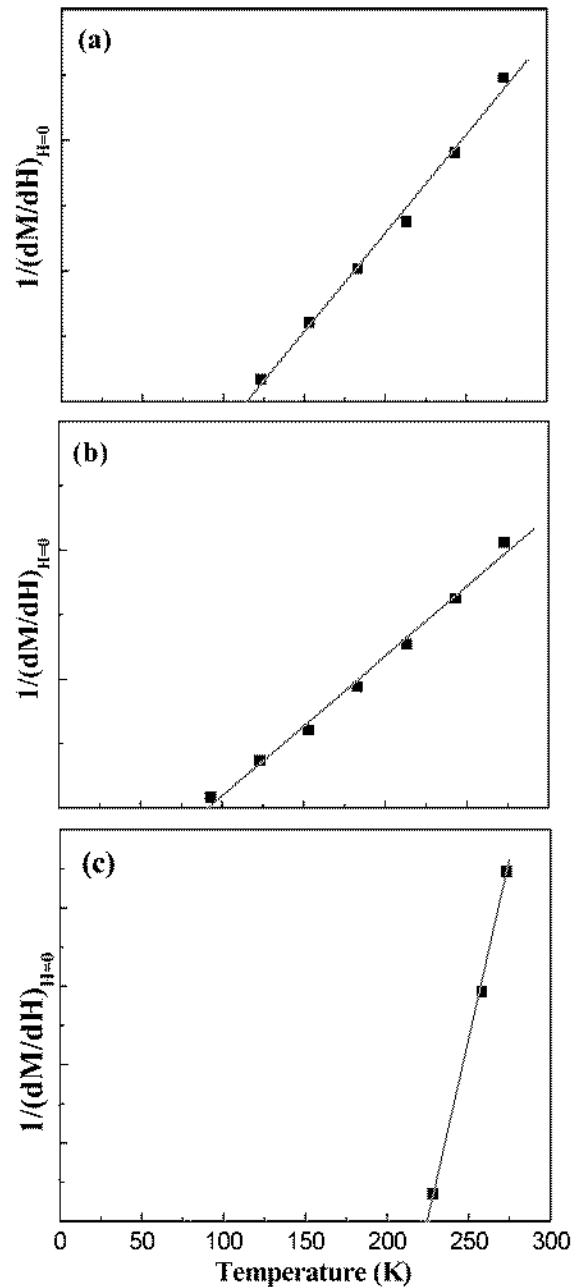


Fig. 7. $1/\chi(dM/dH)_{H=0}$ of (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ after sintering at 1200°C for 24 hrs (calcination at 1000°C).

밀화되었지만, 미반응상과 공존된 상태에서의 소결은 pore가 존재하였다.

3. a축의 크기는 희토류원소 La, Nd, Sm순으로 크게 증가하였고 c축의 크기는 희토류 원소에 상관없이 크게 변화하지 않았다. 이것은 a-b 면상의 Mn-O 결합길이가 주로 변화한 것을 의미한다.

4. T_C 는 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 113 K, $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 93 K 그리고 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 225 K이었다. 이는 a축의

변화에 의한 Mn-O의 결합 길이 변화와 일치하였다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 지원 차세대 비 휘발성 메모리 사업에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Zener, Phys. Rev., **82**(3), 403 (1951).
2. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormark, R. A. Fastnacht, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, Science, **264**, 413 (1994).
3. Y. H. Li, K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Chohen, A. Goyal, T. Venkatesam and J. L. MacManus-Driscoll, J. Mater. Res., **13**(8), 2161 (1998).
4. J. H. van Santen and G. H. Jonker, Physica, **16**, 49(1954).
5. A. I. Abramovich, L. I. Koreleva, A. V. Michurin, O. Yu. Gorbenko, A. R. Kaul, Physica B, **293**, 38 (2000).
6. X. B. Zhu, S. M. Liu, Z.G. Sheng, B. C. Zhao, W. J. Lu, W. H. Song, J. M. Dai and Y. P. Sun, Physica B: Condensed Matter, **369**, 299 (2005).
7. T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L23 (1996).
8. Kang Ryeol Lee, Jae Sung Song and Sung Park, Journal of The Korean Ceramic Society, **38**(5), 461 (2001).
9. Jung A Lee, Jeong Joo Kim, Hee Young Lee, Tae Hong Kim and Tae Goo Choy, Journal of The Korean Ceramic Society, **31**(12), 1561 (1994).
10. P. Shuk, L. Tichonova and U. Guth, Solid state Ionics, **68**, 177 (1994).
11. R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnam, R. Mahesh, N. Rangavittal and N. R. Rao, phys. Rev. B **53**(6), 3348 (1996).
12. Min Seok Song, Sang Il Seo Nam Hee Cho and Jae Yeoul Lee, Jour of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, **12**(11), 1040 (1999).
13. Mie Won Jung, Ji Yun Lee and Hyun Jung Kim, Journal of The Korean Ceramic Society, **40**(5), 434 (2003).
14. R. G. Radaelli, M. Marazio, H. Y. Hwang, S. W. Cheng and B. Batlogg, phys. Rev., **B54**, 8992 (1996).
15. J. M. D. Teresa, M. R. Ibara, J. Gareia, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina and A. D. Moral, Phys. Rev. Lett., **76**, 3392 (1996).