

Ruddlesden - Popper상 ($\text{LaSrCa}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$)의 합성과 자기적 특성에 관한 연구

송민석^a, 신진현^a, 배철호^a, 박정환^b, 이재열^a^a영남대학교, ^b성균관대학교

Synthesis and Magnetic Properties of Ruddlesden-Popper Phase ($\text{LaSrCa}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$)

Min-Seok Song^a, Jin-Hyun Shin^a, Chul-Ho Bae^a, Jung-Hwan Park^b, Jai-Yeoul Lee^a^aDepartment of Materials Engineering, Yeungnam University^bDepartment of Physics, Sungkyunkwan University

Abstract : 이중의 망간 페로브스카이트 블록을 가진 Ruddlesden-Popper 상 (R-P phase) $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 은 공기중에서 불안정하다. 본 연구에서는 Sr이온 자리에 La, Ca이온을 치환함으로써 R-P상을 안정화 시켰으며, 이들의 결정구조는 Neutron Diffraction 데이터를 이용하여 Rietveld 법으로 정밀화하였다. $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 은 T_N 이 80K이며 25K에서 spin-glass 변이가 관찰되었다.

Key Words : R-P 상, 페로브스카이트, Neutron Diffraction, 자기특성

1. 서 론

이중의 층상구조를 가진 망간산화물인 Ruddlesden-Popper Phase(R-P phase) $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상에서 CMR 특성이 보고된 이래로 많은 주목을 받고 그에 관한 연구가 활발하게 이루어졌다^(1,2).

R-P phase는 $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$ 화학식을 가지는 화합물로 n개의 (ABO_3) 페로브스카이트 블록이 rock salt 구조를 가지는 (AO) 층에 의하여 분리되어 있는 층상형의 구조를 가지고 있다⁽³⁾. Fe와 Ti이온이 페로브스카이트 블록을 형성할 때에는 A자리에 순수한 Sr이온이나 Ca이온이 오더라도 비교적 쉽게 합성이 되는 것으로 알려져 있지만⁽⁴⁾, Mn이온이 페로브스카이트 블록을 형성할 때에는 A자리에 순수한 Sr이온이 자리하는 경우 대단히 불안정하여 보통 Sr 이온자리에 La나 Nd와 같은 희토류원소를 치환하여 안정한 R-P상을 합성하는 것으로 알려져 있다^(5,6).

실제로 한 개 이상의 망간 페로브스카이트 블록을 가질 것으로 예상되는 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상은 불안정하여 층상구조가 아닌 SrO 와 $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ 로 쉽게 분해된다.

본 연구에서는 이중의 망간 페로브스카이트 블록을 가지는 R-P상을 Sr자리에 La, Ca이온을 치환하여 안정화시키고 이들의 결정구조와 자기구조를 Neutron Diffraction을 측정하여 Rietveld 법을 이용하여 분석하고 물리적인 특성을 측정하였다.

2. 실험

다결정의 R-P상 $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($1 \leq x \leq 1.4$, $0.8 \leq y \leq 1$)은 시약급의 SrCO_3 , CaCO_3 , La_2O_3 , MnO_2 (99.9%, aldrich)를 출발물질로 하여 고상반응법을 사용하여 합성하였다. 먼저 원하는 비율로 혼합된 시료는 1270K와 1470K에서 각각 12시간씩 반응하였으며 단계별로 혼합을 계속하였다. 마지막으로 1570K~1670K 사이에서 온도를 변화시키면서 최적의 합성온도를 결정하였으며 적정온도

에서 48시간 반응 시킨 후 서서히 공기 중에서 노냉시켰다. 반응의 진행도는 단계별 X-선회절 실험을 통하여 확인하고, Neutron diffraction을 통하여 5K~300K까지의 구조 변화를 분석하였고, 결정구조 분석은 원자력 연구소 중성자 물리실 고분해능 중성자 회절장치(HRPD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Neutron을 이용하여 회절 데이터를 Rietveld 법으로 정밀화 한 것이다. Rietveld 정밀화 시 공간군은 $I4/mmm$ 으로 분석이 되었으며, 그 결과는 표 1에 나타내었다.

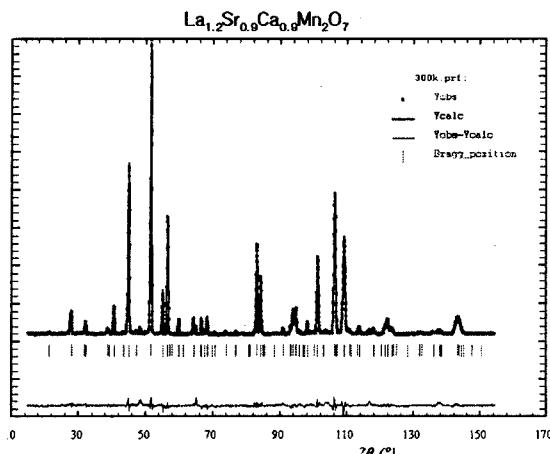


그림 1. $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 Rietveld 정밀화 프로파일

Rietveld법에 의한 중성자 회절데이터 정산 결과를 표 1에 나타내었다. 이것을 보면 예상한 바와 같이 온도가 낮아짐에 따라 원자들의 진동범위가 줄어들게 됨으로 단위포의 부피와 격자상수가 감소되었다. 하지만 a, b축은 거의 변화가 없이 c축으로만 크게 수축되는 알 수 있었다.

표 1. Rietveld 정밀화에 따른 $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_{3-x-y}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 결정 parameters.

| | $x, y=0.8$ (300K) (4K) | 0.3 (300K) (4K) | 1 (300K) (4K) |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------|
| $a(\text{\AA})$ | 3.8760(1) | 3.8760(1) | 3.8680(1) |
| $c(\text{\AA})$ | 19.8487(10) | 19.7469(1) | 19.8015(7) |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 298.0406 | 296.685 | 295.791 |
| $\alpha/\text{Sr}/\text{Ca}(2)$ | 0.8179(1) | 0.8187(1) | 0.8175(1) |
| β/Mn | 0.0982(2) | 0.0970(2) | 0.0977(2) |
| $\gamma/\text{O}(2)$ | 0.1970(1) | 0.1972(1) | 0.1973(1) |
| $\gamma/\text{O}(3)$ | 0.0967(1) | 0.0970(1) | 0.0969(1) |
| R_p | 6.55 | 7.80 | 5.46 |
| R_{wp} | 9.56 | 11.0 | 8.13 |
| R_{eq} | 2.71 | 2.70 | 2.44 |

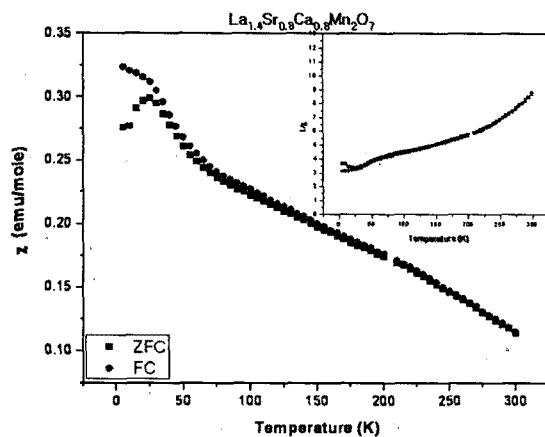


그림 3. $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 온도에 따른 자화율 곡선

온도에 따른 중성자 회절 패턴을 보면 4K~80K에서 antiferromagnetic ordering에 의한 magnetic reflection 피크가 그림 2.에서 보는 바와 같이 명확하게 나타났다.

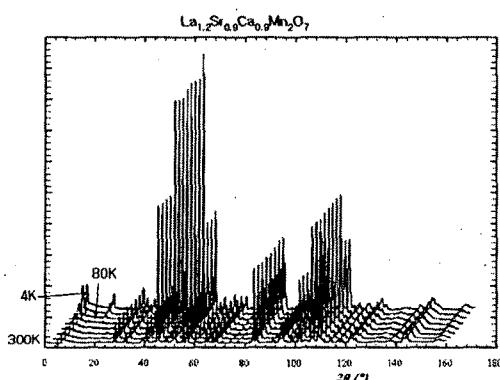


그림 2. 온도에 따른 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 Neutron Diffraction 데이터.

그림 3은 $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 온도에 따른 자화도 변화 곡선을 나타낸 것이다. paramagnetic-antiferromagnetic 전이를 나타내는 T_N 은 80K 부근으로 나타났으며, 25K 부근에서 ZFC와 FC 곡선간에 차이가 나타나는 것으로 보아 spin-glass 전이가 있는 것으로 예상된다. 하지만, $\text{LaSrCaMn}_2\text{O}_7$ 의 조성에서는 T_N 과 spin-glass 전이가 관찰되지 않았다.

4. 결 론

이종층의 망간 R-P상 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 을 Sr자리에 Ca와 La를 치환 함으로써 안정화하였다. 안정화 되는 온도는 1570K~1670K였고, 공간군 I4/mmm인 결정구조로 분석이 되었다. $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 은 T_N 이 80K이며 25K에서 spin-glass 전이가 관찰되었다.

참고 문헌

- [1] T. Minami, MRS bulletin vol. 25, p. 38, 2000.
- [2] H. Hosono, Thin solid films, vol. 515, p. 6000, 2007.
- [3] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 34, p. 3097, 2001.
- [4] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, Materials Science and Engineering B vol. 126, p. 1, 2006.
- [5] H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, Phys. Rev. B 57, p. 1052, 1998
- [6] C. L. Yuan, T. Yu, W. H Song, S.L. Ye, S. G. Wang, J. M. Dai, and Y.P. Sun, Phys. Stat. Sol. A178, p. 771, 2000
- [7] S. N. Ruddleden P. Popper, Acta Crystallogr 11 54, 1958
- [8] I. D. Fawcett, J. E. Sunstrom IV, and Martha Greenblatt, Chem. Mater. 10, p. 3643, 1998
- [9] N. Floros, M. Hervieu, G. Van Tendeloo, C. michel, A. Maignan, and B. Raveau, Solid State Sci. 2, p. 1, 2000
- [10] J. Sloan, P. D. Battle, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, and J. F. Vente, J. Solid State Chem. 138, p. 135, 1998