층상구조형 Perovskite $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 합성 및 특성연구

Synthesis and Characterization of Layered Perovskite $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ Phases

서상일, 송민석, 이재열
영남대학교 재료금속공학부
Sang-Il Seo, Min-Seok Song, Jai-Yeoul Lee
Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University

Abstract

Metallic ferromagnet $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ has received considerable attentions because of its metallic conductivity and giant magnetic resistivity. It is generally believed that layered perovskite $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ phase is insulating and shows no metallic transition. But recent report revealed that some single crystal $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ phase showed MR effect. In this study, layered perovskite $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_2$ phases were synthesized by solid state reaction at 1400℃ in air atmosphere, for wide range of x and their phases were confirmed by X-ray diffraction Electrical and magnetic properties were measured down to 10K and the possibility of MR effects was investigated.

Key words (중요용어) : Layered Perovskite, Magnetoresistance, MR effect, Magnetic susceptibility

1. 서론

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 는 오랫동안 연료전지의 음극재료로의 응용연구가 이루어졌다.[1-2] 최근에는 자계의 변화에 따른 물질의 전기저항변화가 대단히 크게 나타나는 현상인 GMR 특성 (Giant Magneto-resistance)이 perovskite 구조를 가진 $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A:Sr, Ca)에서 나타난 것으로 보고된 이래 많은 연구가 행해지고 있다.[3-5] 종래에 잘 알려져 있는 MR 특성은 자계에 따른 저항변화가 수% 이내인 반면 GMR은 수십~수백%에 이르는 것으로 보고되어 MR과 구별하여 사용한다.[6-7] MR효과는 이러한 현상을 이용하여 정보재생 수단인 MR head의 핵심부품으로 뿐만 아니라 고밀도의 HDD에의 응용연구가 활발히 진행되고있다.[8] 하지만, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계에서 GMR 효과를 나타내는데 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아있다. 또한 물질 자체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고[9-11] 조성, oxygen stoichiometry, 제조공정 등이 물성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 상황이다. 일반적으로 층상구조를 가진 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$는 절연체로 알려져 있지만 최근 단결정 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ (x=0.4) 상에서 GMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다.[4, 12] 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이가 일어나고 금속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상을 가능한 범위의 x에 대하여 고상법으로 합성하고 X-선 회절을 이용하여 단일상임을 확인하였다. 또한 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성변화를 조성변화에 따라 조사하고자 하였으며 이들과 GMR 특성의 연관성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 La_2O_3, $SrCO_3$, MnO_2 등을 출발물질로 사용하였다. 먼저, 출발물질들을 몰비에 따라 칭량하여 마노유발에서 에탄올, 아세톤 등을 매개로 하여 혼합하였다. 혼합된 시료를 알루미나 도가니에 넣고 공기 중에서 900℃로 하소한 후, 1400℃에서 최종적으로 24시간 열처리하였다. 각 열처리 후 상의 변화를 X-선 회절법을 이용하여 확인하였다. 고상합성법으로 물질을 합성하는 경우, 혼합의 정도에 따라 solid solution의 정도가 현저히 차이가 나는 것이 확인되었음으로 혼합과 열처리의 횟수를 필요에 따라서 5번 이상 반복하였다. X-선 회절 데이터는 상온에서 흑연 단색광기가 장착된 회절기(Rkgaku D/MAX-2000)에서 Cu Kα를 사용하여 수집하였다. 상이 확인된 분말시료를 단위면적당 1 ton/cm^2 의 압력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 행하였다. 성형된 시편을 공기 중에서 1400℃, 24시간 열처리 한 후 상의 변화 여부를 파악하기 위해 X-선 회절을 다시 한번 행하였다. 전기전도도는 4 point probe 법에 의해 측정하였다. 먼저 시편을 얇은 두께로 연마한 뒤 표면에 evaporator를 사용하여 네 점을 금으로 증착시킨 후 동선을 은전극으로 도포하여 연결하였다. 측정온도는 상온에서 약 10K 까지 하였고 MR 효과는 시편에 자장을 걸어준 상태에서 위와 동일한 방법으로 저항을 측정하였다. 또한 온도변화에 따른 magnetic susceptibility를 100 Gauss의 자장하에서 VSM을 이용하여 측정하였다.
전체적인 실험공정도를 그림 1에 도식적으로 나타내었다.

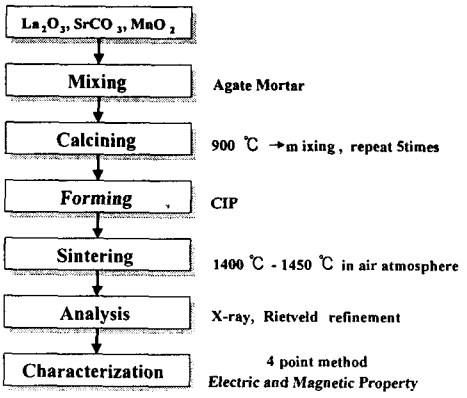

그림 1. 실험순서도.
Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

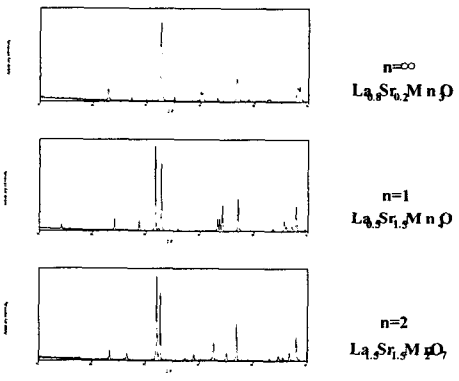

그림 2. $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$상들의 X-선회절 패턴
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 고상법을 이용하여 단일상의 합성이 가능한 x의 범위를 정하기 위하여 Sr의 치환량을 달리하면서 열처리 조건을 변화시켰다. 그 결과 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상들에서 단일상이 확인되는 x값의 범위는 $0 \le x \le 0.7$ 정도로 좁게 나타났다. 실제 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 상의 합성시 그림2에서 나타난 것과 같이 n 값에 관계없이 주 피크의 위치가 거의 일치하므로 이들 상이 서로 혼재할 경우 단일상의 판단에 신중을 기하여야 한다.

그림에서 n=1 과 2의 X-선 회절분석 결과는 각각 JCPDS No. 22-1428과 11-663의 결과와 잘 부합되는 것으로 나타났다. 특히 n=2 상에서의 (105), (110) 면의 피크의 상대적 세기가 잘 부합되고 기타 n=1이나 n=3에서 나타나는 특성피크는 나타나지 않아 단일상임을 확인할 수 있었다.
그림 3에 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 상들의 온도에 따른 저항변화 특성을 나타내었다.

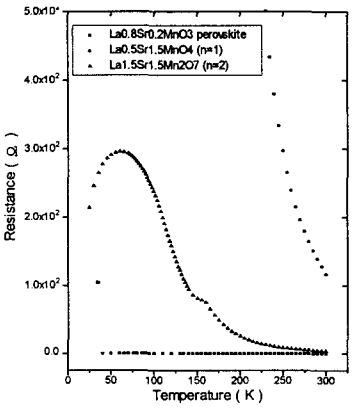

그림 3. $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 상들의 온도에 따른 저항변화

Fig. 3. Temperature dependence of resistance of $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ phases.

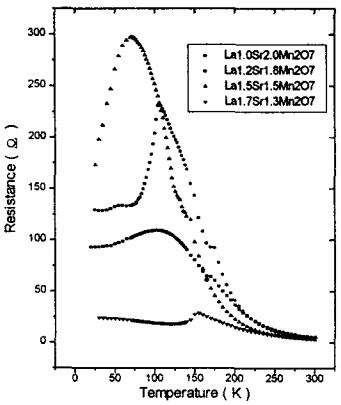

그림 4. $La_{1+j}Sr_{2-x}Mn_2O_7$상의 온도에 따른 저항변화

Fig. 4. Temperature dependence of resistance of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phases.

n=∞인 페로브스카이트 구조를 가진 상은 전 온도 범위에서 metallic conductivity를 나타내었다. n=1인 상은 초기저항이 높을 뿐 아니라 온도가 내려감에 따라 매우 높은 저항변화를 보여 insulating 특성을 보였다. n=2인 상에서는 70K 이상의 온도에서는 insulating 특성을 나타내지만 온도가 70K 이하에서는 metallic 특성으로 변화하는 것을 볼 수 있다. 그림 4는 n=2인 상에 대해 각 조성별로 온도에 따른 저항변화를 변화를 나타낸 그림이다.

Sr의 함량 x=0.2와 x=0.5 조성에서는 비교적 sharp한 전이를 보였고 전이온도는 70 K 정도로 낮게 나타났다. x=0과 x=0.7 조성에서는 완만한 전이를 나타내었지만 전이온도는 다소 높게 나타났다. 이러한 metallic 특성과 insulating 특성간의 전이, 전이온도의 변화 등은 조성에 따른 Mn 이온의 mixed valence 상태, 또는 조성에 따라 결정상의 격자상수에 변화에 따른 Mn-O 이온의 결합길이 변화 등이 영향을 미칠 것으로 생각되지만 현재 상태로는 명확한 설명이 어렵다.

그림5에는 온도변화에 따른 magnetic susceptibility 측정결과를 나타내었다. 위의 저항변화 결과와 마찬가지로 온도가 상온에서부터 냉각될 때 70K 근처에서 paramagnetic 상에서 ferromagnetic 상으로 전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 그림 6에는

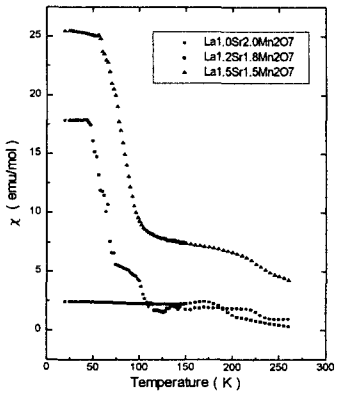

그림 5. $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 온도에 따른 자화율

Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phases.

자장을 걸어주었을 때와 걸어주지 않았을 때의 저항변화를 온도에 따라 측정함으로써 MR effect 를 살펴본 것을 나타내었다. $La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_2O_7$의 조성의

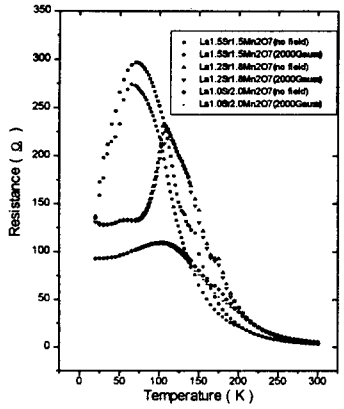

그림 6. 자장에 따른 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$상의 저항변화
Fig. 6. Magnetic field dependence of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phases.

경우 2000 Gauss의 자장을 걸어 주었을 때 전이온도 근처에서 저항이 약 10% 감소하는 것을 볼 수 있었고 다른 조성의 경우는 자기장의 크기가 작은 것을 감안하더라도 MR 효과를 거의 나타내지 않았다.

4. 결론

1)층상 페로브스카이트 구조를 가진 단일상의 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상을 고상법으로 합성하였다.
2) $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상들은 조성에 따라 상자성 물질에서 강자성 물질로 상전이를 보여주었다.
3) $La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_2O_7$의 조성의 경우 2000 Gauss 하에서 약 10%의 MR 비를 보였다.

5. 참고문헌

(1) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M.Noda, Solid State Ionics 22, 241 (1987).
(2) A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammon, Mater. Res. Bull. 24, 367 (1989).
(3) M. N. Baibich etal., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
(4) Y. Shimakawa, Y. Kube, and T. Manako, Nature, 379, 53 (1996).
(5) K. M. Satyalakshmi, S. Sundar Manoharan, and M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, J. Appl. Phys., 78, 6861 (1995).
(6) S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, J.Appl. Phys., 76, 6929 (1994).
(7) K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, Appl. Phys. Lett., 63, 1990 (1993).
(8) K. Derbyshire, E.Korezynski, Solid State Technology, 57-56, Sept. (1995).
(9) T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phy. 35 L23-L26 (1996).
(10) G. C. Xiong, et al., Appl. Phys. Lett., 66, 1427 (1995).
(11) H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Battlogg, Phy. Rev. Lett., 75, 914 (1995).
(12) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira, Science, 274(6) 1698 (1996).