

R-P Phase $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Pr, Gd, Eu, Er, Nd, Sm)의 합성 및 특성연구

Syntheses and Characteristics of R-P Phase $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm)

송민석, 서상일, 이재열
영남대학교 재료금속공학부

Min-Seok Song, Sang-Il Seo, Jai-Yeoul Lee

Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Yeungnam Univ.

Abstract

Since the first reports of CMR(colossal magnetoresistance) effects in some single crystal R-P phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 1996, many researches have been carried out to find optimum compositions and processing conditions in this system. In this study, layered perovskite $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.4$, Ln=La, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm) phases were synthesized by solid state reaction and their structures were refined by Rietveld method. Electrical and magnetic properties were measured down to 20K and compare with those of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases.

Key words (중요용어) : CMR, R-P Phase, Layered Perovskite, Rietveld method, Magnetic susceptibility

1. 서론

최근 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite 상에서 CMR(colossal magnetoresistance) 특성이 보고된 후 이를 고밀도의 자기기록 재료에 응용하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.⁽¹⁻³⁾ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계에서 CMR 효과를 나타내는데 테슬라 범위의 큰자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아 있다. 또한 물질자체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고⁽⁴⁻⁶⁾ 조성, oxygen stoichiometry, 제조공정 등이 물성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 상황이다. 일반적으로 층상구조를 가진 perovskite 유도구조인 R-P 상 $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 는 절연체로 알려져 있지만 최

근 단결정 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.4$) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다.^(2, 7) 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이가 일어나고 금속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이 R-P 상은 종래에 잘 알려져있는 다층 박막으로 적층된 GMR 구조와 유사하게 수많은 MnO_2 강자성층과 SrO 비자성층의 적층으로 이루어진 구조로 볼 수 있어 그 특성이 기대된다. 여러 연구에 의하면 R-P 상 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 는 넓은 범위의 x 에 대하여 고상법으로 합성이 가능하지만 x 가 0.2~0.4 범위에서 우수한 특성을 나타낸 것으로 나타났다. 또 다른 연구에 의하면 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성 변화는 조성 x 의 변화에 따른 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 비 뿐만 아니라 Mn-O의 결합길이나 결합 각에도 영향을 받는 것으로 알려졌다. 본 연구에서는 La 자리에 La 이온과 반경이 다른 각종 희토류 금속원소를 치환하여 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상을

x=0.4에 대하여 고상법으로 합성하고 이들의 결정 구조를 Rietveld 법에 의하여 정밀화하였다. 또한 이들 상의 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성변화를 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ (x=0.4) 상과 비교하고 이들의 특성을 조성변화 및 결정구조와 관련하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 등을 출발물질로 사용하였다. 먼저, 출발 물질들을 몰비 ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ (x=0.4))에 따라 칭량하여 마노유발에서 에탄올, 아세톤 등을 매개로 하여 혼합한 후 후드내에서 건조하였다. 혼합된 시료를 알루미늄도가나에 넣고 공기 중에서 900°C로 하소한 후, 1200, 1300°C에서 각각 단계적인 열처리와 혼합을 거쳐 1400°C에서 최종적으로 24시간 공기중에서 열처리하였다. 각 열처리 후 상의 변화를 확인하기 위해 X-선 회절법을 이용하였다. 고상합성법으로 물질을 합성하는 경우, 혼합의 정도에 따라 solid solution의 정도가 현저히 차이가 나는 것이 확인되었으므로 혼합과 열처리의 횟수를 필요에 따라서 5번 이상 반복하였다. X-선 회절 데이터는 상온에서 흑연 단색광기가 장착된 회절기(Rigaku D/MAX-2000)에서 Cu K α 를 사용하여 수집하였다. 이 때 가해진 전압은 30kV, 40mA 였고 2 θ 의 범위는 20° ~ 100°, step increment 0.02°, 분당 scan 속도는 0.5°로 하였다. 상이 확인된 분말시료를 단위면적당 1 ton/cm²의 압력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간정수압성형(CIP)을 행하였다. 성형된 시편을 공기중에서 1450°C, 48시간 열처리 한 후 상의 변화 여부를 파악하기 위해 X-선 회절을 다시 한번 행하였다. 본 연구에서는 Rietveld 분석용 프로그램으로는 Fullprof PC용 version을 사용하였으며 해석과정에서 기본 결정학 자료로 International Table의 공간군에 대한 정보와 원자산란 계수 등을 이용하였다. 전기전도도는 4 point probe 법에 의해 측정하였다. 전극부착전에 먼저, 시편을 얇은 두께로 연마한 뒤 표면에 evaporator를 사용하여 네 점을 금으로 증착시킨 후 에나멜 코팅된 동선을 은전극을 도포하여 연결하였다. 측정온도는 상온에서 약 20K 까지로 하였고 MR 효과는 시편에 자장을 걸어준 상태에서 위와 동일한 방법으로 저항을 측정하였다. 또한, SQUID(기초과학지원연구소 서울분소)를 이용해

magnetization을 1000 Gauss의 자장하에서 측정하였다. 전체적인 실험공정도를 그림 1에 도식적으로 나타내었다.

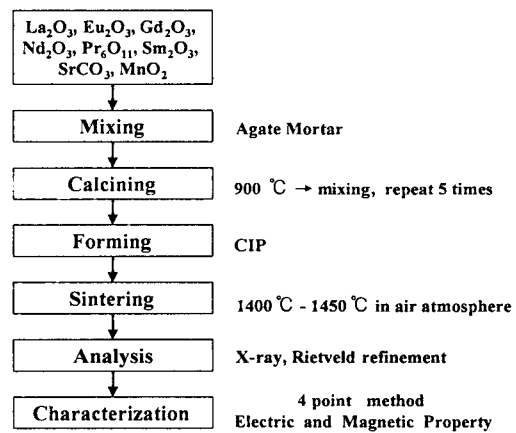


그림 1. 실험 순서도.

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

합성 실험결과 Ln = La, Sm, Eu, Gd, Nd, Pr, Sm 등에서 단일 상의 합성이 가능한 것으로 나타났다. Nd 조성에 대한 Rietveld refinement profile을 그림 2에 나타내었다.

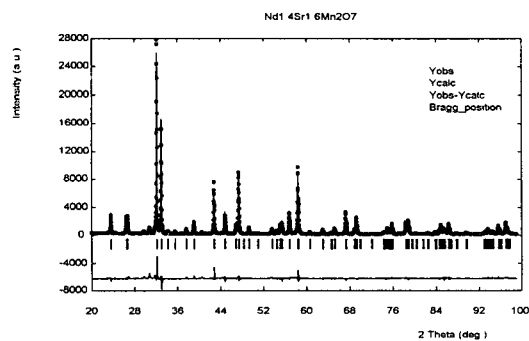


그림 2. $\text{Nd}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 Rietveld 정밀화 결과

Fig. 2. X-ray Rietveld refinement profile of $\text{Nd}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Table 1에 lanthanide의 종류에 따른 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 격자상수 및 단위포의 부피를 나타내었다.

Table 1. Lattice parameters of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase

Lanthanide	이온반경	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	R _B
La	1.18	3.873	20.207	303.1	9.50
Eu	1.07	3.815	20.182	293.7	6.96
Gd	1.06	3.816	20.187	293.96	5.37
Nd	1.12	3.836	20.200	297.2	7.15
Pr	1.14	3.817	20.204	294.4	6.14
Sm	1.09	3.840	20.269	298.9	6.56

*이온반경은 Ln^{3+} , coordination number 8인 경우의 크기임

단위포의 부피는 lanthanide 이온의 반경이 커짐에 따라 증가한다. 그러나, 격자상수인 경우 c축의 크기는 lanthanide의 종류와 관계없이 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이것은 Mn-O 결합길이에서 c축 방향으로의 결합길이는 변화가 없고 a-b plane 상의 Mn-O 결합길이만 변화하는 것을 의미한다. 결정 구조 정밀화의 데이터를 토대로 Mn-O의 결합길이를 Table 2에 나타내었다..

Table 2. Mn-O bond distance of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases.

	Mn - O1	Mn - O2	Mn - O3
La	1.9742	1.19742	1.9368 × 4
Eu	1.9663	2.1599	1.9091 × 4
Gd	1.9640	2.1683	1.9103 × 4
Nd	1.9635	2.0762	1.9180 × 4
Pr	1.9855	2.1247	1.9091 × 4
Sm	1.9698	2.1583	1.9198 × 4

그림 3에 희토류 산화물이 치환된 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 온도에 따른 전기저항의 특성을 나타내고 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 특성과 비교하였다. 다 초기저항 값은 모두 수Ω 정도로 낮게 나타났으며, 전이온도(Tc) 부근에서의 최대 저항값은 수백~수

천Ω 으로 Tc 전후로 resistivity transition이 현저히 나타나는 것을 알 수 있다. La와 Nd의 Tc(~100K)가 Eu와 Sm의 Tc(~70K)보다 높은 것을 알 수 있으며 transition이 Eu와 Sm의 경우 급격하게 일어나는 것을 볼 수 있다. 하지만, Gd의 경우 전이 현상은 나타나지 않고 저항 값이 포화가 되는 것을 볼 수 있다.

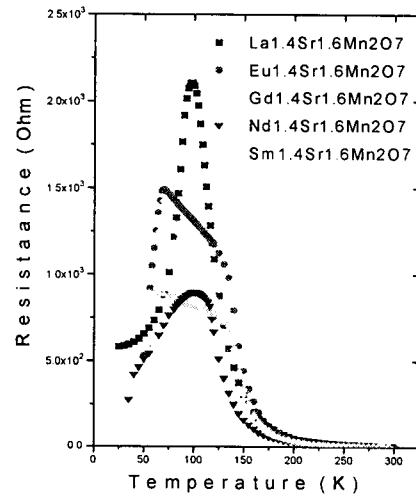


그림 3. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 온도에 따른 저항변화. **Fig. 3.** Temperature dependence of resistance of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases.

그림 4에는 이들 물질의 자화의 정도를 알아보고자 SQUID를 이용하여 1000Gauss의 자장 아래 자화도를 측정하였다. 전기 저항의 결과에서와 마찬가지로 La의 자화도가 다른 이온에 비해 현저하게 크게 나타났으며 Gd의 경우도 transition의 모양을 보이지 않았다. 그림 6에는 자장을 걸어주었을 때와 걸어주지 않았을 때의 전기저항의 변화 즉, MR 효과를 나타낸 그림을 각 이온에 대해 나타내었다. 측정은 모두 1300 gauss의 자장 하에서 행하였다 낮은 자장 하에서도 모든 조성들에 대해 MR 값이 약 10% 정도로 나타나 큰 자장(>10T)이 가해질 경우 CMR 특성을 충분히 나타낼 것으로 고찰 되었다.

특히, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 경우 약 60%의 MR비를 보여 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 경우 보다 MR 특성에 있어서는 더 좋은 특성을 나타내었다.

이러한 metallic 특성과 insulating 특성간의 전이, 전이온도의 변화 등은 조성에 따른 Mn 이온의

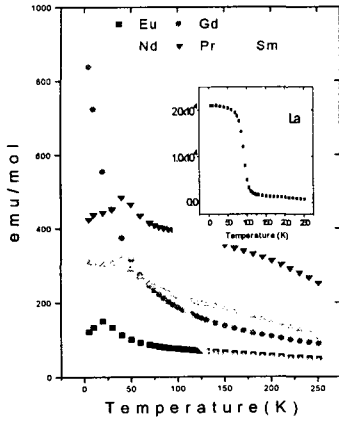


그림 4. $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 온도에 따른 자화율.
 Fig. 4. Temperature dependence of magnetization of $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases.

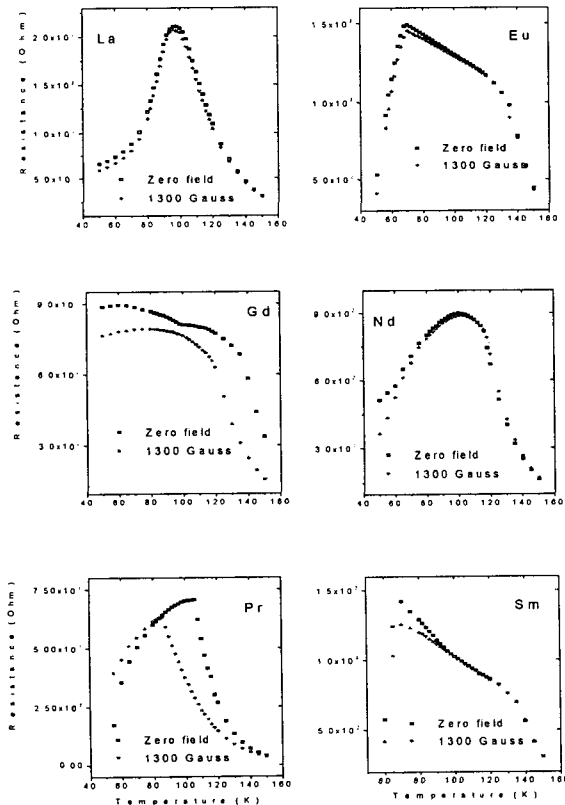


그림 5. 자장에 따른 $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 저항변화.
 Fig. 5. Magnetic field dependence of the resistance of $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ phases.

mixed valence 상태, 또는 조성에 따라 결정상의 격자상수에 변화에 따른 Mn-O 이온의 결합길이 변화 등이 영향을 미칠것으로 생각되지만 명확한 설명이 어려운 상태이다.

4. 결론

- 1) $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$, $x=0.4$) 상들을 고상합성법으로 제조하고 그들의 결정구조를 Rietveld 방법으로 정밀화 하였다.
- 2) $\text{Ln}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상들은 상자성 물질에서 강자성 물질로 상전이를 보여주었으며 낮은 자장 하에서도 MR 효과를 나타내었다.
- 3) Resistivity transition에 미치는 요인은 여러 가지 기구(조성에 따른 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 비, 결정상의 격자상수 변화, Mn-O 이온의 결합길이 변화 등)로 설명 될 수 있으며 구체적인 mechanism 규명이 해결해야 할 과제로 남아있다.

5. 참고문헌

- (1) M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- (2) Y. Shimakawa, Y. Kube, and T. Manako, Nature, 379, 53 (1996).
- (3) K. M. Satyalakshmi, S. Sundar Manoharan, and M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, J. Appl. Phys., 78, 6861 (1995).
- (4) T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phys. 35 L23-L26 (1996).
- (5) G. C. Xiong, et al., Appl. Phys. Lett., 66, 1427 (1995).
- (6) H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Battlogg, Phy. Rev. Lett., 75, 914 (1995).
- (7) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira Science, 274(6) 1698 (1996).