≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 8, Number 6, December 1998

^{57}Fe를 미량 치환한 La-Ca-Mn-O의 초거대자기저항과 Mössbauer분광학 연구

박승일 · 김철성
국민대학교 자연과학대학 물리학과
서울 성북구 정릉동 861, 136-702

(1998년 10월 17일 받음, 1998년 12월 4일 최종수정본 받음)

거대 자기 저항 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$물질을 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 자기적 성질을 X-선 회절 분석, 러더퍼드 분광 측정, 자화 측정, Mössbauer 분광 측정으로 연구하였다. 단일상 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 결정구조는 cubic 페롭스카이트 구조이고, 격자상수 a_0=3.868 Å이었다. 1 % 철 이온의 치환에 의한 격자상수의 변화는 관측할 수 없었지만, 큐리온도는 282 K에서 270 K로, 77 K에서의 포화 자화는 84 emu/g에서 81 emu/g으로 감소함을 알 수 있었다. Mössbauer 분광 측정은 4.2 K에서 상온 온도 영역까지 여러 온도 구간에서 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼의 분석은 ^{57}Fe 이온 주위에 Mn 이온에 분포에 의한 상호작용 모델을 고려하여 분석하였다. 이성질체 이동값에 의해 철 이온은 모든 온도 구간에서 +3 가 이었다. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$의 반도체-금속 전이온도는 250 K이었으며, 자기 저항비는 33 %이었다.

I. 서 론

최근 $LaMnO_3$에 Ca를 치환한 Mn계 페롭스카이트 구조(ABO_3)의 물질에서 초거대자기저항 현상이 발견된 이후[1], $R_{1-x}{}^{3+}A_x{}^{2+}MnO_3$ (R=La, Nd, Pr; 희토류금속, A=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; 2가 양이온)의 금속성 페라이트 산화물은 고감도 자기 저항 센서와 자기기록 등의 활용가능성을 가진 첨단 신소재 물질로 연구의 대상이 되고 있다[2-6]. 특히 2가 양이온 A물질을 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 첨가(doping)한 영역에서만 자성 상전이 온도(T_C) 아래에서 초거대자기 저항(CMR) 현상이 관측되었다[7, 8]. 최근 페롭스카이트 망간 산화물뿐만 아니라 pyrochlore 구조의 $Tl_2Mn_2O_7$[9]와 spinel구조의 $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$[10]에서도 CMR현상이 관측되고 있다.

본 연구에서는 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$에 Mn 위치에 ^{57}Fe를 1 %의 미량으로 치환하여 합성한 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ 물질의 자기적 특성을 연구함으로써 초거대자기저항 현상을 일으키는 Mn 이온의 역할을 규명하고자 하였다. 그러므로 Fe의 이온 반경이 Mn의 이온 반경의 크기와 비슷한[11] $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ 화합물을 2MOE(2-methoxyethanol)용매를 이용한 졸-겔 방법에 의해 제조하였으며, 결정학적 및 자기적 성질을 연구하기 위하여 X-선 회절 측정, Rutherford 실험(RBS), 진동시료 자화측정(VSM) 및 Mössbauer 분광실험을 하였다.

II. 실험 방법

단일상의 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ 분말을 얻기 위하여 metal-salt의 졸-겔 방법으로 합성하였다[12]. 출발용액은 99.99 % 이상의 고순도의 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$과 $Mn(CH_3CO_2)_2$를 2MOE에 잘 섞이도록 녹였으며, ^{57}Fe를 첨가하기 위하여 묽은 질산에 따로 녹인 후 출발용액에 첨가하였다. 용액에 수화 및 중축합 반응이 일어나도록 80 °C에서 24시간 동안 섞어주었으며, 진공에서 수분을 제거한 후 용액을 120 °C에서 건조하여 겔화 시킨 후 분말을 얻었다. 이 분말을 O_2 분위기에서 800 °C, 12시간 동안 열처리하여 최종적으로 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ 분말을 얻었다. 단일상을 확인하기 위하여 필립스사의 X'PERT (model PW 3710)에 Cu-Kα 파장을 이용하여 X-선 회절도를 취하였으며, 시료의 조성을 확인하기 위하여 2 MV tandem형 입자 가속기를 이용하여 RBS를 측정하였다.

그리고 페롭스카이트 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 자기적 성질을 알기 위하여 LakeShore의 VSM(model 7300)을 이용하여 77 K에서 상온까지 12 kOe의 자기장을 인가한 후 온도에 따른포화 자화를 측정하였다. 또한 자기저항(MR)현상의 측정은 VSM을 이용하여 0과 15 kOe의 자기장을 인가하여 실험실에서 제작한 MR 측정용 봉을 이용하여 77 K에서 320 K온도 영역

에 걸쳐 자기저항의 변화를 측정하였다. MR 측정용 시료는 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ 분말을 알약 형태로 만든 후, O_2 분위기에서 1,000 °C에서 6시간 소성하여 준비하였다. 그리고 ^{57}Fe 치환하여 합성한 CMR물질에서 Mn 이온의 역할 규명을 위하여 4.2 K에서부터 상온까지 여러 온도에서 Mössbauer 분광[13] 측정을 하였다.

III. 실험 결과 및 논의

Fig. 1은 졸-겔법으로 합성한 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$와 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 X-선 회절도이다. X-선 회절도를 분석한 결과 결정구조는 cubic 페롭스카이트로, 격자상수는 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$의 경우 $a_0 = 3.870$ Å, $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 경우 $a_0 = 3.868$ Å로 Fe 치환에 의한 격자상수의 변화는 나타나지 않았다. Fig. 2는 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 RBS 스펙트럼이며, 이를 통하여 미량의 ^{57}Fe의 치환이 매우 균질하게 이루어진 시료임을 알 수 있었다. 미량의 ^{57}Fe 치환에 의한 X-선 회절도의 변화 및 격자상수의 변화는 관측할 수 없었으며, 이는 C. L. Chien[14]등의 $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$($x = 0.37$, 0.53; $y < 0.2$)에서 확인한 Mn이온과 치환되는 Fe이온은 Mn^{3+}과 이온 반경이 비슷한 Fe^{3+} 이온으로 치환되어 점유함을 나타내는 결과와 일치하였다[15].

Fig. 3, 4 그리고 5는 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 4.2 K부터 상온까지 여러 온도에서 취한 Mössbauer 스펙트럼들이다. 온도가 올라가면서 선폭이 넓어지는 것은 분자장에 의한 이온들의 초미세자기장의 온도의존성이 다름에 기인하며[16], 4.2 K에서의 Mössbauer 스펙트럼의 날카로운 선폭이 온도가 올라가면서 1, 2와 5, 6번 선의 선폭은 점차로 넓어지며, 상대적으로 3, 4번 선의 선폭은 좁아지는 현상을 Fig. 6에 제시하였다. 온도가 올라감에 따라 점차로 선폭이 넓어지는 Mössbauer 스펙트럼의 분석은 A. H. Morrish[17], H. N. Ok[18] 등의 상호 작용하는 자성 이온들의 분포 모델을 이용하여 cubic 페롭스카이트 구조내의 Fe 이온들과 상호 작용하는 이웃한 Fe 이온의 이온 분포 확률을 계산하여 분석하였다. Fe^{3+} 이온 주위에 6개의 가능한 이웃한 자리를 Fe^{3+} 이온이 점유할 확률은 다음 (1)식을 이용하여 계산하였으며, x는 Fe의 농도이다.

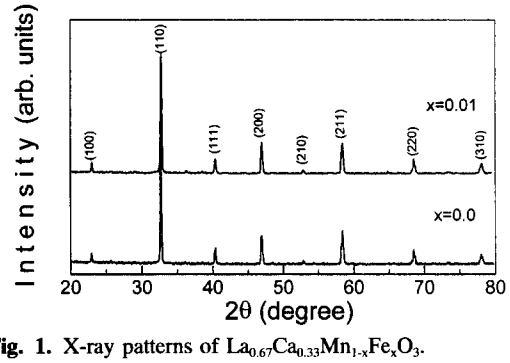

Fig. 1. X-ray patterns of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$.

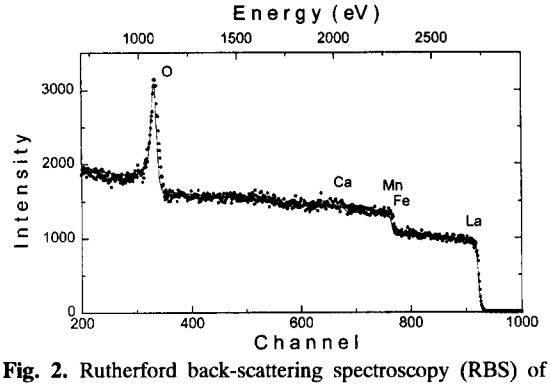

Fig. 2. Rutherford back-scattering spectroscopy (RBS) of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$.

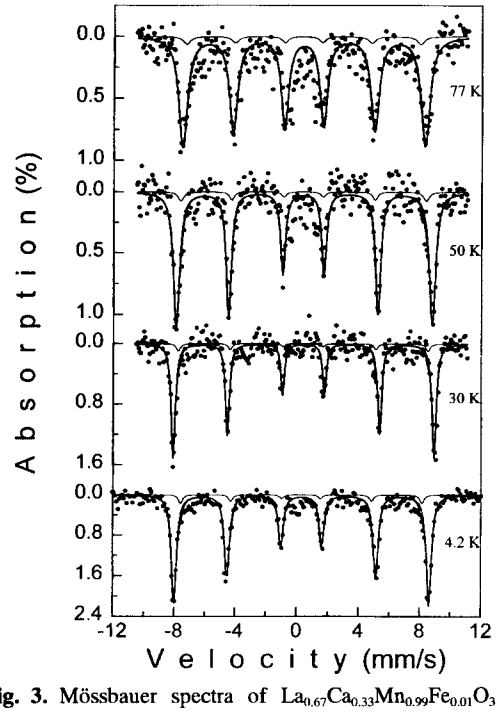

Fig. 3. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ at low temperature (a).

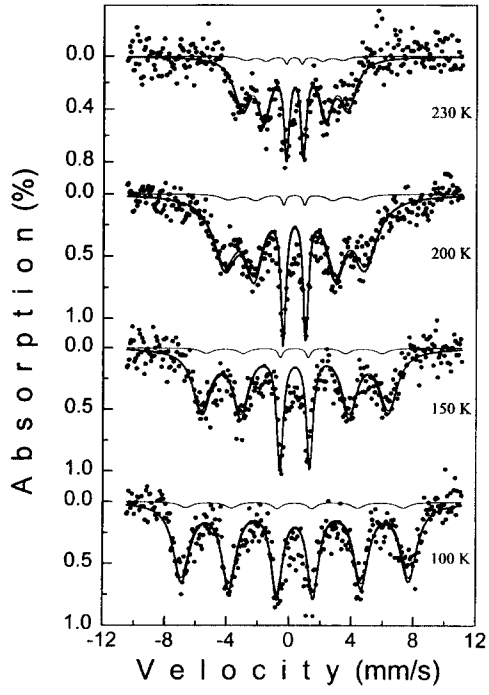

Fig. 4. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ at low temperature (b).

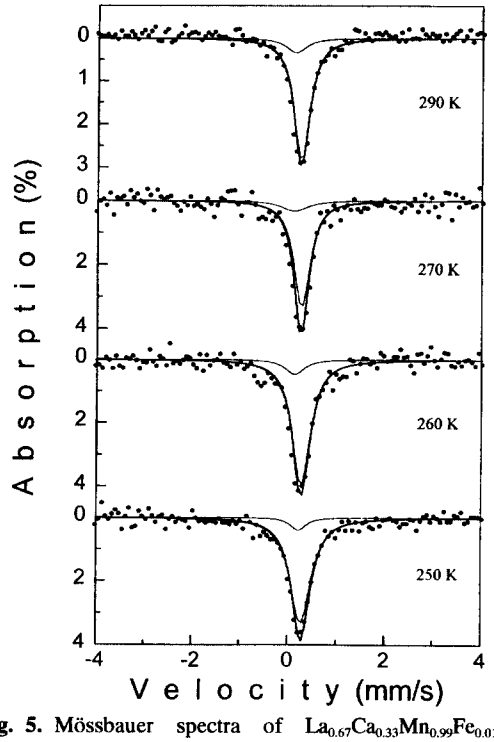

Fig. 5. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ near the Curie temperature.

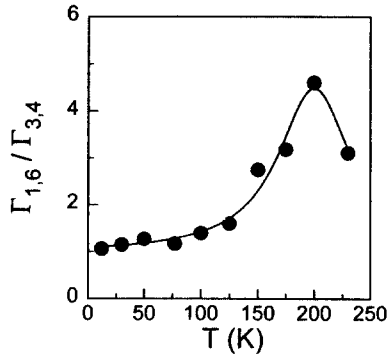

Fig. 6. Temperature dependence of the line-widths ratio between 1st-6th and 3th-4th lines for Mössbauer spectra of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$.

$$P(n,x)=\binom{6}{n}x^n\,(1-x)^{6-n} \tag{1}$$

Table I은 가능한 경우의 수 N(n)과 확률 값 P(n)의 계산 값을 나타냈다.

Fe^{3+} 이온이 주위에 이웃한 자리를 점유할 경우는 5 % 미만의 확률은 고려하지 않았을 경우 2가지가 가능하다. 이 2가지 경우의 첫번째는 n = 0인 Fe^{3+}이온 주위에 Fe^{3+}이온이 없는 경우로 확률은 94.1 %이었으며, N(n)은 1이었다. 두번째는 n = 1인 Fe^{3+}이온 주위에 Fe^{3+}이온이 1개 점유하는 경우로 확률은 5.7 %이었으며, N(n)은 6 이었다. 이 두 가지의 4.2 K에서의 초미세자기장의 값은 517 kOe와 489 kOe 이고, 이성질체 이동값은 0.31 mm/s와 0.29 mm/s이었다. Curie 온도는 270 K로 결정하였으며, 상온에서 이성질체 이동값은 0.25 mm/s, 0.19 mm/s로 Fe 이온은 모든 온도 영역에서 +3가 임을 알 수 있었다. 이들 분석 값들을 Table II에 제시하였다. 온도에 따른 이성질체 이동값의 감소 현상은 이차 도플러 효과로 설명할 수 있겠다. 77 K 이상부터 상온에 걸쳐 이차 도플러 효과에 의한 이성질체

Table I. The number of ways $N(n)$ and the probability $P(n)$ for n ions and (6-n).

n	$N(n)$	$P(n,x)$
0	1	0.9415
1	6	0.0571
2	15	0.0014
3	20	0.0
4	15	0.0
5	6	0.0
6	1	0.0

Table II. The number of iron nearest neighbor, number of ways N(n), probability P(n), hyperfine field H_{hf}, intensity I and isomer shift δ for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ at 4.2 and 295 K.

T(K)	N	N(n)	P(n,x) (%)	H_{hf}	I(%)	δ (mm/s)
4.2	0	1	94.1	517	93.9	0.31
	1	6	5.7	489	6.1	0.29
295	0	1	94.1	–	91.2	0.25
	1	6	5.7	–	8.8	0.19

이동값 δ의 온도의존에 의한 기울기는

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{3R}{2Mc} \tag{2}$$

로 나타내며, 여기서 R은 이상 기체 상수, M은 고체의 분자량, c는 광속도이다. Fig. 7은 이성질체 이동값의 온도의존성을 나타내고 있으며, 기울기 변화율은 −0.00075 로 ^{57}Fe에 대해 계산한 이론치와 잘 일치하고 있다[19].

Fig. 8은 77 K와 상온에서의 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 자기이력 곡선으로 x = 0.01의 포화자화는 x = 0에서 84 emu/g인 것에 비해 3.6 % 감소한 81 emu/g 이었으며, Curie 온도 이하에서 자성은 강자성이고 상온에서는 상자성체임을 알았다. 5 kOe의 자기장하에서 측정한 온도에 따른 포화자화 곡선으로부터 x = 0에서 Curie온도 282 K보다 낮은 270 K로 미량의 ^{57}Fe이온 치환에 의해 Curie 온도는 4.3 % 감소하였다. VSM 실험을 통한 인가 자기장 변화에 따른 온도에 대한 포화자화 곡선을 Fig. 9에 나타내었으며, 인가 자기장이 8 kOe 이상이고, 100 K 이하에서 온도에 따른 자화 곡선은 변화가 거의 없는 일정한 형태를 보였다. 초거대자기저항 물질에서의 이러한 현상은 M. Pissas[20] 등의 $La_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ 시료에서도 확인되었으며, 미량 ^{57}Fe 이온의 치환된 x = 0.01 시료의 인가 자기장에 따른 포화 자화 및 Curie 온도의 변화를 확인할 수 있었다.

또한 100 Oe의 낮은 자기장 하에서의 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$(x = 0, 0.01)의 온도에 따른 자화곡선을 Fig. 10에 나타내었으며, 온도를 올리면서(ZFC) 그리고 온도를

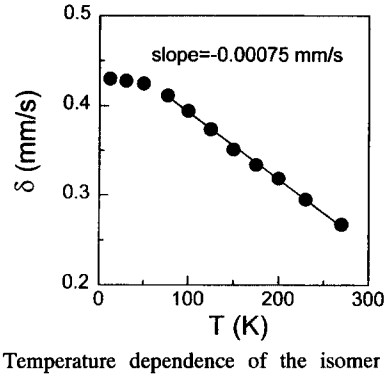

Fig. 7. Temperature dependence of the isomer shift for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$.

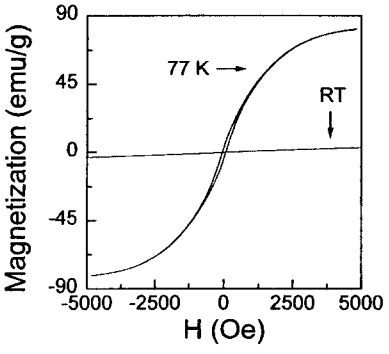

Fig. 8. Hysteresis curves at 77 K and room temperature for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ measured at H_{appl}=5 kOe.

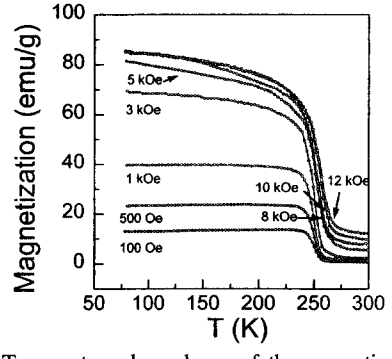

Fig. 9. Temperature dependence of the magnetic moment under versus applied field for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$.

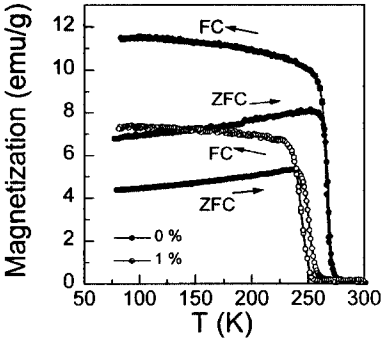

Fig. 10. Zero field cooling and field cooling magnetization versus temperature curves for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ measured at H_{appl} = 100 Oe.

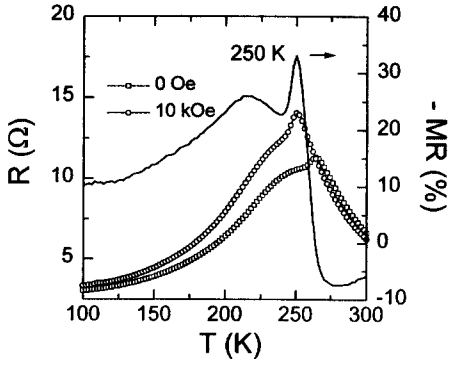

Fig. 11. Temperature dependence of the MR rate for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$.

내리면서(FC)의 2가지 경우로 측정하였다. L. Righi [21] 등의 $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ (x = 0, 0.05)에서 취한 ZFC와 FC의 곡선 그림과 같이 ZFC 자화곡선은 온도가 올라가면서 Curie 온도 아래까지는 자화의 증가를 보였으며, FC자화곡선의 경우는 ZFC 곡선과는 다른 형태로 많은 차이를 나타냈다. 이렇게 낮은 자기장하에서의 ZFC와 FC 자화곡선의 차이는 CMR 물질에서 관측되어지고 있다.

$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$의 온도에 따른 저항과 자기장에 대한 자기저항(MR)은 Fig. 11에 나타내었으며, 0과 10 kOe의 자기장하에서 100 K부터 상온까지 측정하였다. 자기저항비가 최대이고 반도체-금속 전이 특성이 나타나는 온도(T_{SC-M})는 250 K 이었으며, x = 0에서의 T_{SC-M} = 268 K 비하여 7 % 정도 감소하였다. 자기저항(MR) 값은 (3)식[22]을 이용하여 계산하였으며, 이때 자기장은 최대 15 kOe 까지 인가하였다.

$$-MR(\%) = \frac{R(H) - R(O)}{R(H)} \qquad (3)$$

반도체-금속 전이온도 주위에서 나타나는 MR 현상에 의한 자기 저항비는 인가 자기장을 10 kOe가했을 경우 x = 0에서 20 %이었고, x = 0.01에서는 33 %로 증가하는 현상을 보였으며, 이러한 현상은 A. H. Morrish[23] 등의 $La_{1-x}Sn_xMn_{0.985}Fe_{0.015}O_{3-\delta}$ 물질에서도 확인할 수 있었다.

Table III. The lattice parameter a_0, Curie temperature T_C, magnetization M_S at 77 K measured at H_{app} = 5 kOe, semiconductor-metal transition temperature T_{SC-M}, and magnetoresistance -MR(%) for $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Fe_xO_3$(x = 0, 0.01).

x	a_0 (Å)	T_C (K)	M_S (emu/g)	T_{SC-M} (K)	-MR (%)
0.0	3.870	282	84	268	20
0.01	3.868	270	81	250	33

결론적으로 Mössbauer 분광 측정과 x-선 회절 그리고 VSM을 이용한 자화 및 MR 측정 결과로부터 ^{57}Fe를 0.01 치환한 페롭스카이트 $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}Fe_{0.01}O_3$은 Fe 이온이 +3가의 상태로 Mn^{3+}의 자리로 치환되었으며, Fe에 치환에 의해 자기 저항비의 상승과 Curie 온도 및 포화 자화가 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 연구지원사업(97-0702-0401-5)에 의한 것이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] S.Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, Science **264**, 413(1994).
[2] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336(1995).
[3] K. Liu, X. W. Wu, K. H. Ahn, T. Sulchek, C. L. Chien, and J. Q. Xiao, Phys. Rev. **B 54**, 3007(1996).
[4] S. E. Lofland, S. M. Bhagat, H. L. Ju, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene, and S. Tyagi, J. Appl. Phys. **79**, 5166(1996).
[5] B. Fisher, L. Patlgan, and G. M. Reisner, Phys. Rev. **B 54**, 17438(1996).
[6] M. Sahana, M. Hegde, N. Y. Vasanthacharya, V. Prased and S. V. Subramanyam, Appl. Phys. Lett. **71**, 2701(1997).
[7] P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S. H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer, Phys. Rev. **B 54**, 3694 (1996).
[8] A. J. Millis, B. I. Shraiman and R. Mueller, Phys. Rev. Lett. **77**, 175(1995).
[9] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, Nature **379**, 53(1996).
[10] A. P. Ramirez, R. J. Cava, and J. Krajewski, Nature **386**, 156(1997).
[11] L. H. Ahrens, Geochim. et Cosochim. Acta **2**, 155(1952).
[12] S. Y. Bae and S. X. Wang, Appl. Phys. Lett. **69**, 121(1996).
[13] 김철성, 심인보, 이홍수, 김창식, New Phys. **29**, 772(1989).
[14] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu, and C. L. Chien, Phys. Rev. **B 54**, 15299(1996).
[15] G. H. Jonker, Physica **20**, 1118(1954).
[16] C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee and C. S. Lee, J. Appl. Phys. **73**, 6298(1993).
[17] L. K. Leung, A. H. Morrish, and B. J. Evans, Phys. Rev. **B 13**, 4069(1976).

[18] H. N. Ok, K. S. Baek and E. J. Choi, Phys. Rev. **B 40**, 84(1989).
[19] R. V. Pound and G. A. Rebka Jr., Phys. Rev. Lett. **4**, 274(1960).
[20] M. Pissas, G. Kallias, E. Devlin, A. Simopoulos and D. Niarchos, J. Appl. Phys. **81**, 5770(1997).
[21] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, J. Gutierrez and J. M. Barandiaran, J. Appl. Phys. **81**, 5767(1997).
[22] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel and R. Ramesh, J. Appl. Phys. **76**, 6929(1994).
[23] Z. W. Li, A. H. Morrish, X. Z. Zhou and S. Dai, J. Appl. Phys. **83**, 7198(1998).

Colossal Magnetoresistance and Mössbauer Studies of La-Ca-Mn-O Compound Doped with ^{57}Fe

Seung-Iel Park and Chul Sung Kim

Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 17 Octoer 1998, in final form 4 December 1998)

Colossal magnetoresistance $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ material has been produced by a metal-salt routed sol-gel process method. Magnetic properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ have been studied with x-ray diffraction, Rutherford back-scattering spectroscopy (RBS), vibrating sample magnetometer, and Mössbauer spectroscopy. Crystalline $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ was perovskite cubic structure with a lattice parameter $a_0 = 3.868$ Å. And there was no appreciable change in the value of the lattice parameter when a small amount ($x = 0.01$) of iron was added. However, Mössbauer and VSM data indicate the Curie temperature of the $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ decreased from 282 to 270 K and also the saturation magnetization from 84 to 81 emu/g at 77 K. Mössbauer spectra of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ have been taken at various temperatures ranging from 4.2 K to room temperature. Analysis of ^{57}Fe Mössbauer data in terms of the local configurations of Mn atoms has permitted the influence of the magnetic hyperfine interactions to be monitored. The isomer shifts show that the charge state of all Fe ions are ferric. The magnetoresistance of $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.99}{}^{57}Fe_{0.01}O_3$ was about 33 % at semiconductor-metal transition temperature $T_{SC\text{-}M} = 250$ K.