

Bi 첨가 란탄 망가나이트의 제조, 자기 및 자기저항 특성

김덕실 · 조재경

경상대학교 전자재료공학과, 경남 진주시 가좌동 900

(1999년 7월 6일 받음, 1999년 10월 10일 최종수정본 받음)

란탄 망가나이트에 Bi를 첨가한 벌크 시료($La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO_3$ ($x=0, 0.04, 0.1, 0.2$))들을 세라믹스 제조 공정을 이용하여 제조했다. 제조한 시료들의 결정성과 미세구조를 x-선 회절분석과 광 현미경으로 조사하고, 자기 및 자기저항 특성을 100~300 K의 온도 범위에서 0.4~0.5 T의 자기장을 인가하여 진동시료형자력계와 van der Pauw법으로 조사했다. Bi를 소량($x=0.04, 0.1$) 첨가한 시료의 경우 통상의 소결온도 보다 200 °C정도 낮은 1200 °C에서 소결하여도 양호한 결정성과 높은 큐리온도(275 K)를 갖는 시료를 제조할 수 있었다. 또한 Bi를 소량 첨가하는 것에 의해 측정된 대부분의 온도에서 비저항이 감소하였고 자기저항비가 증가하였다. 아울러 실온에서 약한 자기장(0.4 T)하에서도 큰 자기저항비($x=0.1$ 의 경우 15%)를 나타냈다.

I. 서 론

최근, 초거대 자기저항효과를 나타내는 란탄 망가나이트가 발견됨에 따라, 자기저항효과에 대한 이론적인 연구뿐만 아니라, 응용 연구 또한 활발히 진행되고 있다[1].

화학적 $La_{1-x}B_xMnO_3$ ($B=Ca, Sr, Ba, Pb$ 등)로 나타내지는 란탄 망가나이트는 페로브스카이트형 결정구조를 가지며 산화물로서는 특이하게 페로자성과 금속적 도전성을 나타낸다. 기본 조성인 $LaMnO_3$ 는 반강자성 반도체로서 3가만의 Mn이온을 가지고 있으나, La의 일부를 2가의 양이온인 Ca, Sr, Ba, Pb등으로 치환하면, Mn^{4+} 가 생성되어, Mn^{3+} 와의 이중교환 상호작용에 의해 강자성과 금속적 도전성을 나타낸다고 알려져 있다[2].

단결정 기판위에 에피탁시 성장시킨 란탄 망가나이트 박막은 현재까지 알려진 재료 중 가장 큰 자기저항비($(\rho_0 - \rho_H / \rho_0) \times 100$ 으로 정의. 단, ρ_H : 자장하에서의 비저항, ρ_0 : 자장을 인가하지 않았을 때의 비저항)인 10⁶%의 초거대 자기저항효과를 나타낸다[3]. 란탄 망가나이트의 초거대 자기저항효과는 이중교환상호작용에 의해 hole을 도핑한 망가나이트에서 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온들간의 전자 hopping이 자기장하에서 보다 용이하게 일어나기 때문이라고 정성적으로 설명되고 있다. 즉 자장을 인가하면, 강자성에서 상자성(금속에서 절연체)으로의 전이온도(큐리온도)가 증가하여, 큐리온도 부근에서 자장을 가하면 높은 전기저항 상태가 낮은 전기저항 상태로 변하여 전기저항이 급격하게 감소하게 된다는 것이다[4].

그러나, 모든 란탄 망가나이트 에피탁시 박막이 초거

대 자기저항효과를 나타내는 것은 아니다. 1000%이상의 자기저항비를 나타내는 경우는 2 이온인 Ca이 첨가된 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 이고, Ca 이온의 치환량(x)이 약 0.3~0.5인 영역으로써 입방정 페로브스카이트 구조(강자성 금속성을 나타내는 영역)를 가질 때에 한정된다. 2가 이온이 Sr 또는 Ba인 경우에는 초거대자기저항효과를 나타내지 않는다[1].

또한, 2가 이온이 Ca인 에피탁시 박막의 경우에도, 초거대 자기저항효과는 저온에서 강한 자기장(약 6 T)을 인가했을 경우에만 일어난다. 저온에서만 큰 자기저항비를 나타내는 이유는 벌크 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 의 큐리온도는 $x=0.3$ 일 때 최고 275 K를 나타내지만 실온 이하이고, 박막의 경우에는 화학량론조성으로부터 벗어나거나 결정성이 열화된 경우가 많으므로 실제 큐리온도는 보다 낮기 때문이다[4].

아울러, 에피탁시 박막 시료에 비해 벌크 시료의 자기저항비는 매우 작아 4 T의 강한 자기장을 인가하더라도 큐리온도(275 K) 부근에서 최대 자기저항비 85%, 실온(300 K)에서 약 10%의 자기저항비를 나타낼 뿐이다[5]. 또한, 벌크 시료의 경우 고온에서 여러단계의 복잡한 열처리 공정(최고 온도 약 1400 °C를 포함한)을 거쳐야만 상기의 특성이 얻어진다.

자기저항 소자에의 응용의 관점에서 보면 약한 자기장에 의해 실온에서 큰 자기저항 효과를 나타내며 비저항이 작은 것이 유리하므로, 란탄 망가나이트의 특성을 개선하는 연구가 요구된다.

본 연구에서는 Bi를 첨가한 란탄 망가나이트의 벌크

시료를 제조하여, 란탄 망가나이트의 특성의 개선을 시도했다.

II. 실험

세라믹 제조 공정을 이용하여 $La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO_3$ ($x=0, 0.04, 0.1, 0.2$)의 조성을 갖는 디스크상의 벌크 시료를 제조했다. 원료로는 $Bi_2O_3, La_2O_3, CaCO_3, MnO_2$ 분말을 사용했다. 원료 분말을 평량, 혼합, 하소, 성형한 후 전기로에 넣어 대기중에서 소결했다. 소결 온도는 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °C이었으며, 소결시간은 5, 10, 15시간이었다.

제조한 시료의 결정상과 미세구조는 각각 x-ray diffractometer (Cu-K α)와 광 현미경으로 조사했다. 자기 특성은 vibrating sample magnetometer를 이용하여 온도 범위 100~300 K에서 0.5 T의 자장을 인가하여 조사했다. 자기저항 특성을 van der Pauw법을 이용하여 온도범위 150~300 K에서 자기장 0.4 T를 인가하여 조사했다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에 1200 °C에서 10시간 소결한 시료들의 XRD 다이어그램을 나타냈다. 그림에서 보듯이 Bi 첨가량에 관계 없이 입방정 페로브스카이트 구조의 회절선만이 얻어졌다. Bi의 첨가량이 0.1까지 증가함에 따라 회절선은 높은 각도로 이동하고, 그 이상에서는 거의 이동하지 않음을 알 수 있다. 그림으로는 나타내지 않았으나 1300 °C에서 소결한 경우에도 유사한 경향을 나타냈다. Fig. 1으로부터 격자상수를 계산하여 Fig. 2에 나타냈다. Bi를 첨가하지

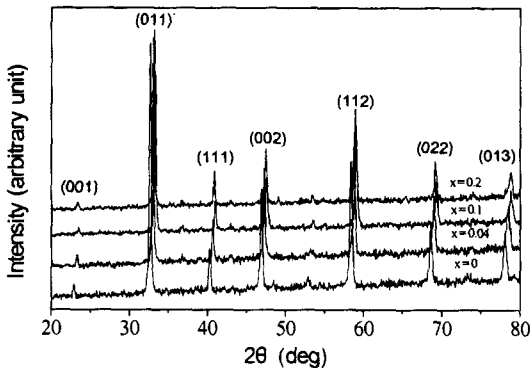


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of $La_{0.67-x}Bi_xSr_{0.33}MnO_3$ sintered at 1200 °C for 10 hours.

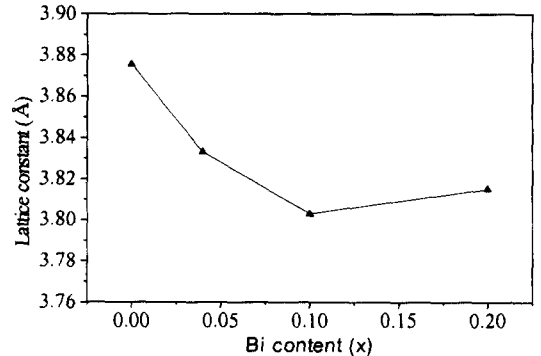


Fig. 2. Lattice constant variation as a function of Bi content (x).

않은 시료의 격자상수는 3.875 Å으로 문헌치 3.87 Å[6] 과 잘 일치했다. Bi를 첨가함에 따라 격자상수는 첨가량 0.1까지 거의 직선적으로 감소한후 그 이상의 0.2에서는 크게 변화하지 않았다. Bi를 첨가함에 따라 격자상수가 감소하는 이유는 Bi^{3+} 이온이 La^{3+} 이온을 치환하고 Bi 이온의 반경이 La 이온 보다 작기 때문으로 생각된다. Bi 첨가량이 0.2인 경우 격자 상수가 첨가량 0.1의 경우에 비해 큰 변화를 보이지 않는 이유는 첨가한 Bi 이온의 일부 (약 0.1로 추정)만이 La 이온을 치환하고 나머지는 입계등에 남아있기 때문으로 추정된다.

Fig. 1으로부터 (112) 회절선의 강도와 반치폭을 조사하여 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 보듯이 Bi 첨가량이 증가함에 따라 첨가량 0.1까지는 회절 강도 및 반치폭이 각각 증가 및 감소하고, 그 이상에서는 큰 변화를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Bi 첨가량이 증가함에 따라 회절 강도와 반치폭이 각각 증가 및 감소하는 이유는 용점이 낮은 Bi_2O_3 가 소결 조제로 작용하여 결정성을 향상시켰기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 1200 °C에서 10시간 소결한 시료들의 표면을

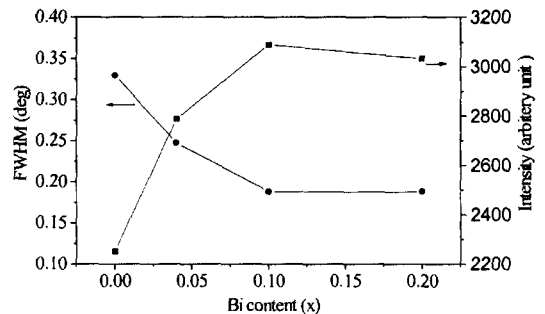


Fig. 3. Dependence of full width at half maximum (FWHM) and diffraction intensity on Bi content (x).

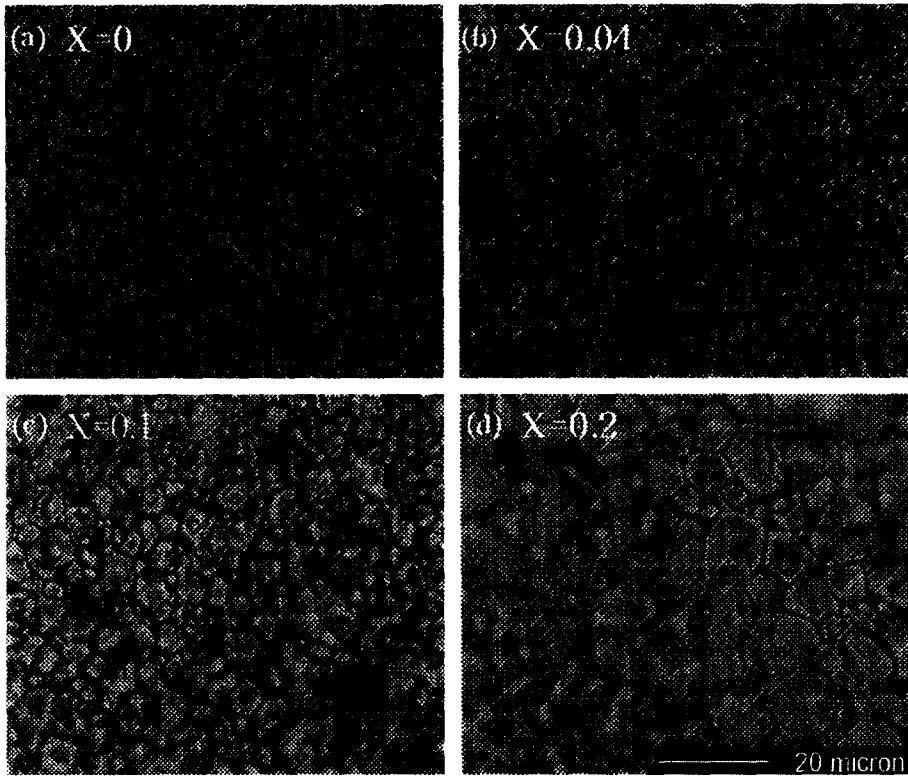


Fig. 4. Microstructure variation as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1200 °C for 10 hours.

광 현미경으로 관찰한 결과이다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하여 결정립이 뚜렷히 관찰되는 것을 알 수 있다. 이것으로부터도 Bi가 소결조제로 작용한 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 1200 °C에서 10시간 소결한 시료들의 포화자화의 온도의존성을 나타낸다. 그림에서 보듯이 Bi 첨가량

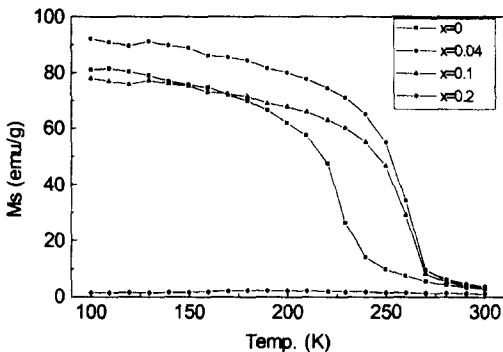


Fig. 5. Variation of saturation magnetization dependence on temperature as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1200 °C for 10 hours.

이 증가함에 따라 포화자화와 큐리온도는 증가하여 Bi 첨가량 0.04에서 최대가 된후 첨가량 0.1에서는 다소 감소하고 첨가량 0.2에서는 급격하게 감소한다. 그 이유는 Bi를 첨가하지 않은 시료의 경우 문헌[5]에 의하면 통상 1400 °C 이상에서 소결해야지만 소결이 완료되어 결정성이 양호한 시료가 얻어지는데 본 실험에서는 1200 °C라는 상대적으로 낮은 온도에서 소결하였기 때문에 소결 반응이 충분히 진행되지 않아 문헌치[5]에 비해 작은 포화자화와 낮은 큐리온도를 나타내나, Bi를 치환하면 Bi가 소결조제로 작용하여 1200 °C에서 소결하여도, 전술한 x-선 회절 분석과 광 현미경 관찰에서의 같이, 결정성이 양호한 시료가 얻어져 Bi 첨가량 0.04의 시료는 문헌치(La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃에 대한)[5]와 일치하는 포화자화와 큐리온도를 나타내기 때문으로 생각된다. 문헌[7]에 의하면 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃에 Bi를 첨가하면 큐리온도가 감소하는 것이 보고되어 있으므로, 본 실험의 시료들의 경우에도 Bi를 첨가함에 따라 큐리온도가 감소할 것으로 예상되나, Bi 첨가량이 0.04의 경우에는 큐리온도의 감소효과 보다 소결 촉진에 의한 결정성 향상이 보다 지배적이 되어 높은 포화자화와 큐리온

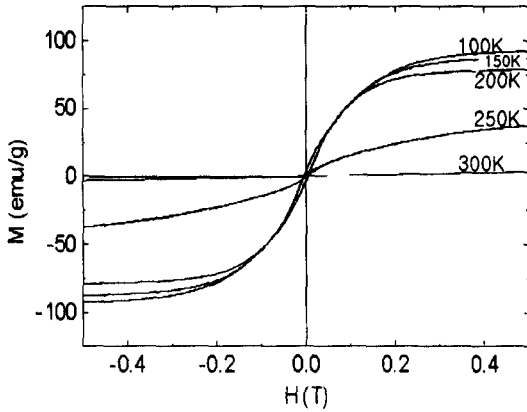


Fig. 6. Magnetic hysteresis loops of the sample with $x=0.04$ at several temperatures. The sample was sintered at 1200°C for 10 hours.

도를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나, Bi 첨가량이 보다 증가하여 0.1이 되면, Bi 첨가에 의한 결정성의 향상보다 큐리온도의 하강 효과가 지배적이 되어 포화자화와 큐리온도가 다소 감소(Bi 무치환 시료 보다는 큐리온도가 높다)하는 것으로 생각된다. Bi 첨가량이 0.2인 경우에는 큐리온도가 대폭 감소할 뿐만 아니라, 전술한 것과 같이 첨가한 Bi의 일부가 비자성상으로 입계등에 남아 포화자화가 큰 폭으로 감소하는 것으로 생각된다.

참고로 Fig. 6에 몇몇 온도에서 측정된 Bi 첨가량 0.04 시료의 히스테리시스 루우프를 나타냈다. 그림에서와 같이 이 시료는 보자력이 작은 연자성 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 1200°C 에서 10시간 소결한 시료들에 대한 전

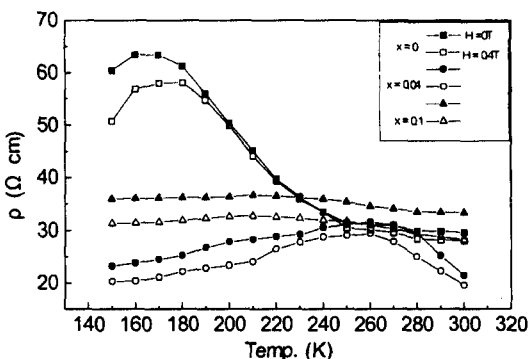


Fig. 7. Variation of relative resistivity (ρ) dependence on temperature with and without magnetic field (0.4 T) as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1200°C for 10 hours.

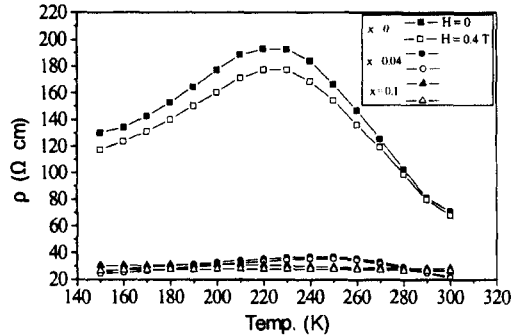


Fig. 8. Variation of relative resistivity (ρ) dependence on temperature with and without magnetic field (0.4 T) as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1300°C for 10 hours.

기 비저항의 온도의존성을 나타낸다. 그림에서 검은 표시들은 자장을 인가하지 않은 상태에서 측정된 값이며, 하얀 표시들은 0.4 T 의 자장을 인가한 상태에서 측정된 값이다. Bi를 첨가하지 않은 시료는 170°C 부근에서 극대를 보이며, Bi를 0.04 첨가한 시료는 260°C 부근에서 극대를 보이며, Bi 첨가량이 0.1인 시료는 전반적으로 평탄한 형상을 나타내며 240°C 부근에서 작은 극대를 나타낸다. 이 결과는 Fig. 5에서 설명한 것과 같이 Bi 첨가량에 따른 큐리온도의 변화에 상응하는 것으로 생각된다. 특기할 만한 점은 Bi를 첨가하지 않은 시료에 비해 Bi를 첨가한 시료들의 비저항이 낮고, Bi 첨가량이 0.04인 시료의 비저항이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 1300°C 에서 10시간 소결한 시료들의 비저항의 온도의존성을 나타낸다. Bi를 첨가하지 않은 시료의 경우에도 극대를 나타내는 온도가 증가하여 230°C 부근에서 극대를 나타내는 것으로 미루어, 소결 온도를 높임에 따라 소결이 보다 진행되어 큐리온도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 1300°C 에서 소결한 시료가 1200°C 에서 소결한 시료에 비해 높은 비저항을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면, Bi를 0.04 및 0.1 첨가한 시료들의 경우에는 극대를 나타내는 온도가 다소 감소하고, 비저항은 유사한 값을 나타냈다. 따라서 Bi를 첨가한 시료들의 경우에는 적정 소결 온도가 1200°C 부근이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10에 각각 1200°C 및 1300°C 에서 10시간 소결한 시료들의 자기저항비를 나타냈다. 자기저항비 MR은 $\text{MR}(\%) = \frac{\rho(0\text{ T}) - \rho(0.4\text{ T})}{\rho(0\text{ T})} \times 100$ 로 정의했다. 여기서 $\rho(0\text{ T})$ 는 자기장을 인가하지 않은 상태에서 측정된 비저항을, $\rho(0.4\text{ T})$ 는 0.4 T 의 자기장을 인가한 상태에서 측정된 값을 나타낸다. Fig. 9에서 보듯이

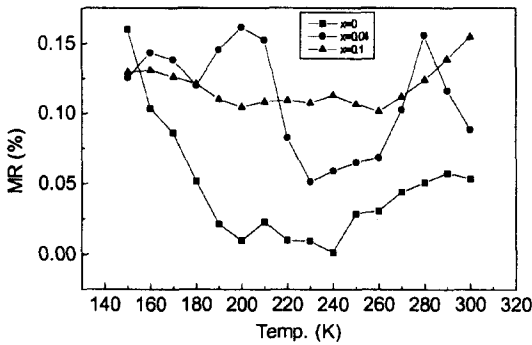


Fig. 9. Variation of magneto-resistance ratio (MR) dependence on temperature as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1200 °C for 10 hours.

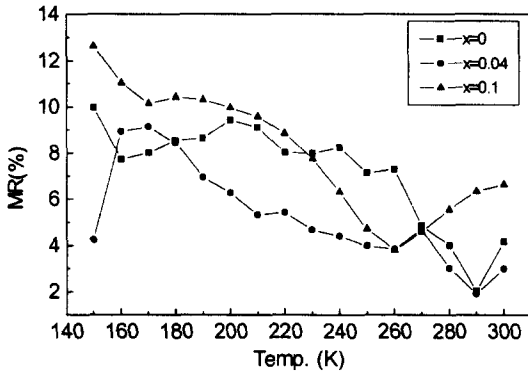


Fig. 10. Variation of magneto-resistance ratio (MR) dependence on temperature as a function of Bi content (x). The samples were sintered at 1300 °C for 10 hours.

1200 °C에서 소결한 경우에는 Bi를 첨가하지 않은 시료에 비해 Bi를 첨가한 시료들의 자기저항비는 대부분의 온도에서 큰 값을 나타낸다. 또한, 0.4 T의 비교적 약한 자기장 인가했음에도 불구하고 Bi를 0.04 및 0.1첨가한 시료들의 경우 실온(300 K)에서 각각 8% 와 15%의 큰 자기저항비를 나타냈다. 1300 °C에서 소결한 경우(Fig. 10)에는 Bi를 첨가하지 않은 시료의 자기저항비는 1200 °C 시료에 비해 대부분의 온도영역에서 증가하였으나, Bi를 첨가한 시료

들의 자기저항비는 1200 °C 시료에 비해 대부분의 온도 영역에서 감소하여 실온에서도 낮은 값을 나타냈다.

IV. 결 론

란탄 망가나이트에 Bi를 첨가한 벌크 시료($\text{Bi}_x\text{La}_{0.67-x}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.04, 0.1, 0.2$))들을 세라믹스 제조 공정을 이용하여 제조하여 결정성, 미세구조, 자기특성, 자기저항 특성을 조사했다. Bi를 소량(0.04, 0.1) 첨가하는 것에 의해 통상의 소결온도 보다 200 °C정도 낮은 1200 °C에서 양호한 결정성과 높은 큐리온도(275 K)를 갖는 시료를 제조할 수 있었다. 또한 Bi를 소량 첨가하는 것에 의해 비저항이 낮고 실온에서약한 자기장(0.4 T)하에서도 큰 자기저항비($x = 0.1$ 의 경우 15%)를 나타내는 시료가 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 1997년 교육부 신소재 분야 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413(1994).
- [2] G. H. Jonker, and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [3] S. S. P. Parkin, R. Bhadar, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2152(1991).
- [4] S. Jin, *J. Magnetics* **2**, 28(1997).
- [5] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3336(1995).
- [6] S. Gangopadhyay, R. W. Cross, G. Elliner, S. Jackson, A. G. Jenner, R. D. Greenough, P. E. Dyer, X. Bao, R. M. Metzger, and M. R. Parker, *J. Magn. Magn. Mater.*, **147**, L225(1995).
- [7] T. J. A. Popma and M. G. J. Kamminga, *Solid State Commu.*, **17**, 1073(1975).

Fabrication, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Bi-Doped Lanthanum Manganites

Duksil Kim and Jaekyong Cho

*Department of Electronic Materials Engineering Gyeongsang National University
900 Gazwa Chinju, Gyeongnam 660-701*

(Received 6 July 1999, in final form 10 October, 1999)

Bi-doped lanthanum manganites ($\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.04, 0.1, 0.2$)) samples have been prepared by standard ceramic process. The crystallinity and microstructures of the samples have been investigated by x -ray diffractometry and optical microscopy, respectively. The magnetic and magnetoresistive properties of the samples have been measured by vibrating sample magnetometry and van der Pauw method, respectively, at the temperatures ranging of 100 K~300 K with applied magnetic field of 0.4~0.5 T. Good crystallinity and high Curie temperature (275 K) have been obtained for the Bi-doped samples with small dosage ($x = 0.04, 0.1$) even they were sintered at 1200 °C, which is about 200 °C lower than normal sintering temperature of 1400 °C. The Bi-doped samples with the small dosage showed lower relative electrical resistivity and higher magneto-resistive ratio compared to the undoped sample in the most temperatures measured. The Bi-doped samples also exhibited large magnetoresistive ratio (maximum of 15% for $x = 0.1$) at room temperature even under a weak magnetic field of 0.4 T.