

부유대역용융법에 의한 $RE_{1-x}Ca_xMnO_3$ (RE = La, Nd)의 결정성장

정준기 · 조남희^a · 김철진 · 이태근^b

경상대학교 생산기술연구소, ^a인하대학교 재료공학부, ^b서울산업대학교 재료공학과

Crystal Growth of $RE_{1-x}Ca_xMnO_3$ (RE = La, Nd) by Floating Zone Method

Jun-Ki Chung, Nam-Hee Cho^a, Cheol-Jin Kim and Tae-Kun Lee^b

Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University

^aDepartment of Mater. Sci. & Eng., Inha University

^bDepartment of Mater. Sci. & Eng., Seoul Nat. Polytech. University

요 약

거대자기저항 물질인 $RE_{1-x}Ca_xMnO_3$ (RE = La, Nd)을 할로겐램프 열원을 이용한 부유대역용융법으로 결정을 성장하였다. 성장 조건은 공기 분위기하에서 성장속도 2~10 mm/hr, 원료봉의 회전속도 45~50 rpm, 성장되는 결정의 회전속도는 20~25 rpm였다. 육성된 결정은 검은 색의 광택을 띠고 있었으며 잔류응력을 완화하기 위하여 상자형 전기로에서 1500°C로 후열처리하였다. 성장된 결정의 특성 분석은 XRD와 SEM를 이용하였고, $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 결정구조는 Smart CCD XRD를 이용하였으며 격자상수 $a = 5.425(4)\text{\AA}$, $b = 5.434(4)\text{\AA}$, $c = 7.712(5)\text{\AA}$, 공간군 Pbnm인 Orthorhombic구조로 분석되었다.

Abstract

CMR Materials $RE_{1-x}Ca_xMnO_3$ (RE = La, Nd, A = Ca, Sr) were grown using the floating zone image furnace with halogen lamps as heat source. The growth condition was at 2~10 mm/hr growth rate in air atmosphere, were 45~50 rpm and 20~25 rpm of rotation rate of feedrod and growing crystal, respectively. The grown crystals showed shiny black color and annealed at 1500°C in a box furnace to release the residual stress during cooling. Characterization analyses of the crystal were carried out using XRD and SEM. The crystal structure of $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ was analyzed with smart CCD XRD was lattice parameter of $a = 5.425(4)\text{\AA}$, $b = 5.434(4)\text{\AA}$, and $c = 7.712(5)\text{\AA}$, an orthorhombic system with space group of Pbnm.

1. 서 론

희토류 원소에 알칼리토족 원소가 도핑된 perovskite형 망간 산화물인 $RE_{1-x}A_xMnO_3$ (RE = La, Nd, Pr A=Ca, Ba, Sr)은 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 의 범위에서 부도체-금속의 상전이가 나타나고 이에 수반해 발생하는 거대 자기저항(Colossal Magneto resistance 이하 "CMR") 현상은 물리학적인 관심뿐만 아니라 고기록자기밀도 센서를 비롯한 상업적응용이 가능하여 연구가 활

발히 진행되어지고 있는 물질이다. 자기저항(이하 "MR")은 외부 자기장에 의해 재료의 전기저항이 달라지는 정도로 자기장에 의한 저항 변화와 자기장이 없을 때의 저항의 비를 백분율로 나타낸다. 즉,

$$MR(\%) = \frac{\Delta R(H)}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}$$

여기서 $R(H)$ 는 자기장이 가해졌을 때의 저항, $R(0)$ 는 자기장이 가해지지 않았을 때의 저항이다. CMR

물질에서 전기적·자기적 성질의 상관 관계는 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온이 산소를 매개로 하여 hopping을 하고 이에 따라 d-shell의 전자배열이 변화한다는 Double-Exchange 이론¹⁻³⁾으로 정성적으로 설명되어지고 있다.

스핀의존 산란을 이용하여 금속을 박막으로 다층 박막을 만들 경우의 MR은 100% 정도로 불과하지만 perovskite형 강간 산화물의 경우에는 $H=6T$ 에서 127000%의 MR 값을 얻었다는 보고가 있다.⁴⁾ MR 물성에 영향을 미치는 인자로는 합성 조건, 알칼리토족 원소의 도핑 레벨, 희토류 및 알칼리족 원소에 따른 perovskite 격자 상수의 변화 등을 들 수 있다.

CMR의 연구경향은 제조가 비교적 용이한 고상소결법, 박막 등으로 행하여지고 있는데 고상소결법으로는 입계가 존재하며 입자마다 결정학적 방향이 달라 물질 고유의 물성을 파악하는 것이 어렵고, 박막의 경우에는 사용하는 기판의 종류, 기판의 온도, 기판과의 결정학적 mismatch, 작업진공도, 냉각시의 thermal stress 등이 물성에 많은 변수로 작용되어진다.

단결정에 대한 연구는 구조적 전이와 자기적 성질과의 관계, 물성의 향상을 꾀할 수 있으므로 본 연구에서는 물질 고유의 특성을 파악하는데 기초 자료가 될 수 있는 단결정의 제조를 부유대역용융법으로 시도하여 결정성장 조건을 확립하고 이에 따른 구조해석을 행하였다.

2. 실험 방법

2-1. 원료봉 제조

출발 물질로는 La_2O_3 (Aldrich Chemical com. 99.9%), Nd_2O_3 (Aldrich Chemical com. 99.9%), $CaCO_3$ (Aldrich Chemical com. 99 + %), MnO_2 (Aldrich Chemical com. 99 + %)를 이용하였다. 희토류 원소는 $1300^\circ C$, carbonate 원료는 $1000^\circ C$ 에서 각각 하소를 한 후 CMR 효과가 일어나는 도핑양 $x=0.3$ 인 조성으로 칭량하여 마노 유발에서 습식혼합을 하였다. 3시간 정도 혼합한 후에는 2가지 방법으로 원료봉을 제조하였다.

precursor 분말을 내경이 8 mm인 고무관에 충전하여 300 Mpa의 압력으로 정수압성형(CIP)을 한 다음,

성형된 성형체를 열처리하여 원료봉으로 사용하였고(Fig. 1a) 다른 방법으로는 precursor분말을 일축성형하여 펠릿을 만들어 열처리하고 완전한 합성을 위하여 분쇄 후 위의 과정을 반복하였다. 2차례의 열처리 후, 분쇄한 분말은 원료봉의 성형체 밀도를 높이기 위해 325 mesh로 채가름을 하였다. 채가름 한 분말은 고무관에 충전하여 300 Mpa의 압력으로 정수압성형(CIP)을 하였다. 성형된 원료봉은 최종적으로 $1450^\circ C$ 에서 9시간의 열처리과정을 거쳐 결정성장에 사용하였다(Fig. 1b).

Fig. 1b)의 제조공정은 La-Ca-Mn-O의 경우 포정반응에 의해 상형성이 되므로 3번에 걸친 열처리 과정을 통해 균일한 상을 얻고자 하였다. 이렇게 열처리된 분말들을 정수압성형 후에는 부스러워지기 쉬워 치밀한 성형체를 얻기가 어려운 점이 있어 Fig. 1a)와 같은 합성법도 시도하였고 정수압성형 했을 때에는 원료봉으로 사용하기에 적절한 길이인 70~80 mm와 직경이 5~6 mm의 성형체를 얻을 수 있었다. 제조공정에서의 열처리 조건은 Fig. 2에서 보여

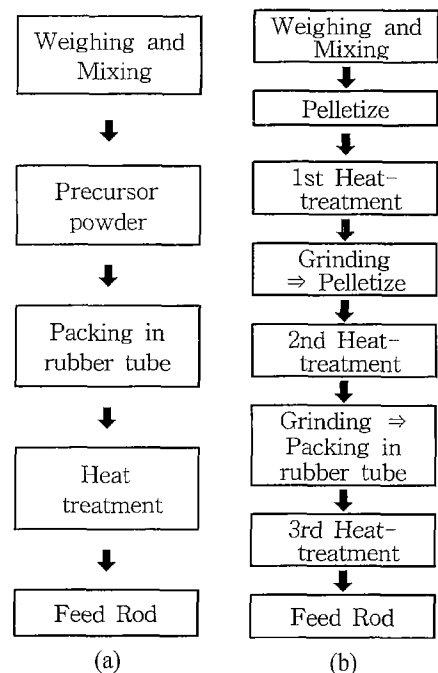


Fig. 1. The feedrod synthetic methods was made by a) once heat-teratment and, b) 3rd heat-teratment.

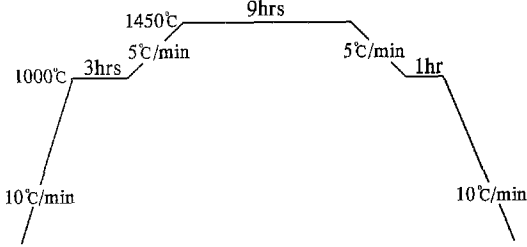


Fig. 2. The heat-treatment profile for the feedrod.

주고 있다.

2-2. 결정성장 장치

본 실험에 사용된 결정성장장치는 자체 설계, 제작되어진 부유대역용융장치이다.⁵⁾ 장축과 단축의 비가 0.8인 2개의 티원체 반사경으로 이루어져 있다. 원료봉과 육성되는 결정이 장착되는 상부축과 하부축은 회전운동이 가능하며, 위치이동시 4~40 mm/min, 결정성장시 2~20 mm/hr로 속도 제어를 할 수 있다. 회전방향, 위치이동속도와 결정성장 속도는 RS-232 드라이브를 이용, 자체 개발된 소프트웨어에 의해서 컴퓨터로 제어하게끔 구성되어 있다. 열원으로는 Philips사 FEL 1 kW, 2 kW 용량과 Osram사 FEL · CP/77 1 kW 용량의 할로겐 램프를 장착 할 수 있으며 반사경과 램프 장착 부위의 냉각은 수냉식으로 되어 있다.

2-3. 결정성장 실험

Fig. 1의 제조공정을 통해서 만들어진 원료봉을 상

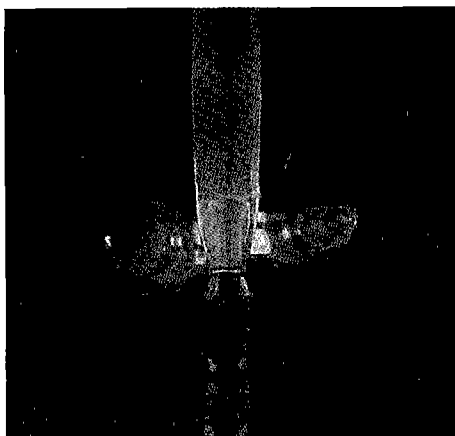


Fig. 3. Photograph of molten zone image.

부축에 매달고 하부에는 dummy seed로 알루미늄이나 붕을 이용하였다. 할로겐램프의 초점이 형성되는 위치에 원료봉의 용융부위를 확인 후 seed와 접촉하여 안정된 용융부위를 형성하기 위하여 일정시간 동안 유지시키고 상부의 원료봉, 하부의 seed를 상호 역방향으로 회전하며 하강시키면서 결정성장을 하였다. 하강시 상부축과 하부축을 동시에 하강시켜 일정한 용융대의 부피를 유지하며 상부축보다 하부축의 속도를 빠르게 하여 결정성장을 시도하였다. 결정성장시 상승하며 성장하는 것보다 하강하는 것이 용융대의 안정된 부피를 유지하는 것이 용이하였다(Fig. 3).

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 결정성장 조건

perovskite형 망간산화물 $RE_{1-x}A_xMnO_3$ 에 대한 결정성장은 flux법⁶⁾과 FZ법⁷⁻¹⁰⁾으로 시도되었는데 flux법으로는 합성하고자 하는 계가 Ba를 포함한 경우에는 BaO 또는 B_2O_3 를 flux로 이용하여 성장을 하였고, 적절한 flux의 선택과 얻고자하는 조성의 결정을 얻기가 힘들다. 부유대역용융법으로 시도된 결정성장에서는 Mn의 휘발이 커서 결정성장에 문제가 있어 Mn을 과잉으로 첨가하여 결정을 성장시키기도 하였다.⁷⁾ 이외는 조성이 다른 본 실험에서도 출발물질을 혼합 후 CIP과정을 거쳐 나온 성형체를 한번의 열처리 과정을 통해 제조된 원료봉(Fig. 1a)을 사용하였을 때는 지속적인 성장이 어려웠는데 이는 Mn의 휘발에 기인한 것으로 간주하고 잉여의 Mn을 첨가하여 실험을 행하였음에도 안정된 용융대를 얻을 수 없었다. 이후 원료봉의 균질한 상형성을 위해 Fig. 1b)에서 보여준 공정처럼 3번의 열처리 과정을 통해 제조된 원료봉을 사용시에는 안정된 용융부위를 유지하면서 결정성장을 할 수 있었다.

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 성장속도는 공기 분위기에서 2~4 mm/hr로 성장을 시켰다. 광고온계(OS 3700 series, Omega com.)로 용융대의 온도 측정시 $\approx 1780^\circ C$ 를 나타내었다. $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 결정성장은 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 에 비해 일정한 용융부위를 유지하기가 용이하였고 보다 빠른 성장속도 8~10 mm/hr로 성장시킬 수 있었다. $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 가 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 에 비해 성장속도를 빨리 할 수 있었던 것은 액상선(교상선

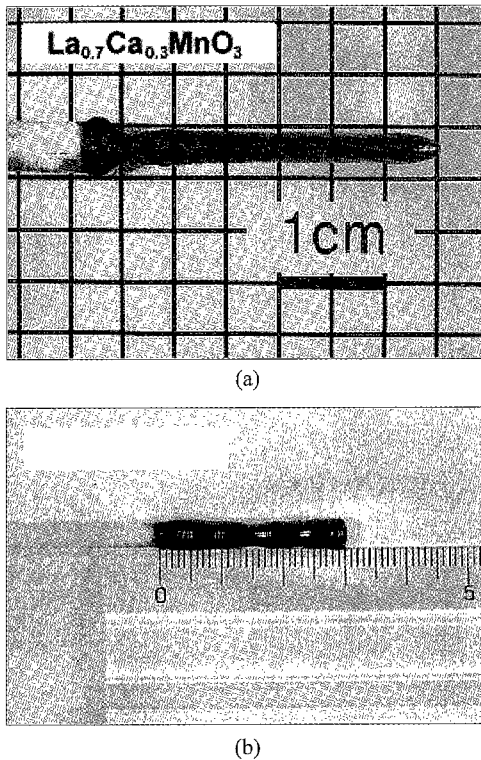


Fig. 4. Photographs of the crystal grown by floating zone method a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, and b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

의 분리영역이 좁아 용융대의 조성이 결정이나 원료봉과 거의 동일하므로 상대적으로 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에 비해 성장속도를 빠르게 할 수 있었던 것이다. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 를 8~10 mm/hr로 성장시 많은 결함들이 관찰되었고 부조화 용융물의 경우에는 냉각속도를 낮추어 주면 불순물의 양을 최소화시킬 수 있기에 4 mm/hr 보다 낮은 속도로 성장시는 안정된 용융 부위를 유지할 수는 있었으나 양질의 결정을 얻기는 어려웠다. 성장된 결정은 검은 색의 광택을 띠고 있었고 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 결정은 직경이 3 mm, 길이가 20 mm였으며 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 경우에는 직경 3~4 mm, 길이가 30 mm였다(Fig. 4).

3-2. 결정의 분석

성장시킨 결정은 상자형 전기로에서 1500°C에서 후열처리를 거쳐 잔류응력을 완화시킨 후 횡·종단

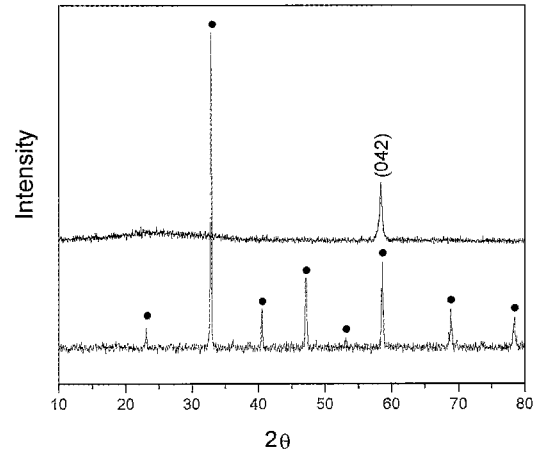


Fig. 5. XRD patterns (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crystal grown by floating zone, and (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ feed rod.

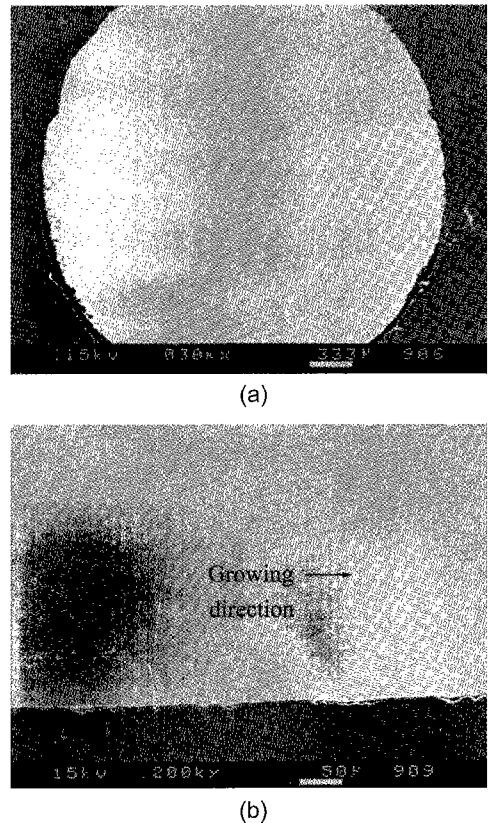


Fig. 6. SEM micrographs (a) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crystal of the cross section, and (b) $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crystal of the longitudinal section.

면으로 micro-saw를 이용하여 절단 후 XRD, SEM 관찰을 하였다. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 XRD 분석시 Fig. 1의 공정과 Fig. 2의 열처리 과정을 통해 제조되어 결정 성장에 사용할 원료봉의 XRD 피크들은 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 단일상으로 나타내었으며(Fig. 5b) 성장된 시편의 횡단면을 XRD로 분석한 결과 [021]의 방향으로 성장하였다(Fig. 5a).

Fig. 6은 $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 횡·종단면을 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 6a)의 횡단면에서는 가장자리 부분에 국부적으로 작은 기공들이 관찰되었는데 이는 휘발성이 강한 Mn의 기화로 인한 것으로 사료되어진다. Fig. 6b)의 종단면을 SEM으로 관찰한 경우에는 결정 성장이 진행되면서 성장장치에 후열처리 부분이 없는 것으로 인하여 크랙이 생성된 것을 볼 수 있었고 다른 2차상들은 발견되지 않은 단일상을 보여 주고 있다.

3-3. 결정의 구조 해석

성장된 $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 단결정의 구조해석을 위해 Siemens사의 graphite monochromator장치가 장착된 smart-CCD detector로 X선 회절 데이터를 얻었다. 결정의 질을 확인하는 과정에서는 도너츠 형태나 티원 형으로 나타나지 않고 강한 회절점으로 나타나 비교적 양질의 결정을 확인할 수 있었다. 단위정을 결정하는 과정에서 Smart 프로그램을 이용하여 밝혀 낸 격자 상수는 a축과 b축의 값이 10.842 Å, 10.952 Å였고, c = 7.712 Å인 orthorhombic구조를 보여주었다. 인덱스 되어진 단위정으로 refinement시에는 최종 신뢰도 R 값이 30% 이하로는 떨어지지 않았다. 보고되어진 $Nd_{1-x}Ca_xMnO_3$ (0.1 ≤ x ≤ 0.5)의 구조해석¹¹⁾은 분말을 이용한 Rietveld법으로 행하였었는데 격자상수가 a = 5.338(1), b = 5.350(1), c = 7.530(2)인 Orthorhombic 구조로 알려져 있다. 본 실험과 비교하여 격자상수 a, b의 값이 두 배정도 차이가 있음을 알 수 있다. 본 연구에서도 Rietveld법으로 해석되어진 결정학적 자료를 바탕으로 구조 해석을 재시도하였다. 격자상수 a, b의 값의 변환을 위해 다음과 같은 행렬을 이용하여 변환시키고 refinement을 하여 데이터를 reduction시켰다.

$$\begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2a \\ 1/2b \\ c \end{pmatrix}$$

결정의 구조해석은 Shelxl-97¹²⁾ 프로그램을 이용하여 직접법으로 풀었고 최소자승법으로 정밀화하였다. 최종 정밀도 R 값은 14%로 비교적 높은 값을

Table 1. Summary of Crystal data and Structure refinement for $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$

Crystal data	
Empirical formula	$Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$
Formula weight	215.93
Temperature	293 K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbmm
Unit cell dimension	a = 5.425(4)Å $\alpha = 90^\circ$ b = 5.434(4)Å $\beta = 90^\circ$ c = 7.712(5)Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	227.3(3)Å ³
Z	2
Density (calculated)	3.154 Mg/m ³
Data Collection	
Diffractometer	CCD area detector
Data Collection	
Radiation/wavelength	MoK α /0.71073 Å
Absorption coefficient (μ)	10.904 mm ⁻¹
F(000)	194
Crystal size	0.3×0.3×0.5 mm ³
θ range for data collection	4.59° ≤ θ ≤ 26.48°
Index range	-6 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 5 -9 ≤ l ≤ 9
Scan type	ω/θ
Measured Reflection	1203
Independent reflections	254 [R(int) = 0.2190]
Absorption correction	none
Refinement	
Refinement Method	Full-matrix least-squares on F
w	1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.1P)^2$] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
Goodness of fit (S)	3.512
Final R indices	R1 = 0.1438,
[I > 2sigma(I)]	wR2 = 0.5074
R indices (all data)	R1 = 0.1497, wR2 = 0.5126
Largest diff. peak and hole*	3.485 and -9.127 e.Å ⁻³

*. Highest peak treatment.

Since the large positive (3.485 e.Å⁻³) and negative (-9.127 e.Å⁻³) difference Fourier peaks are located at short distance from Mn (0.62 Å) and Ca (0.63 Å), respectively, these peaks can be attributed to ghosts of the heavy atoms.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. The e.s.d.'s are in parentheses. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^i tensor

	x	y	z	U(eq)
Nd(1)	-70(4)	-52(3)	2500	26(3)
Ca(1)	-70(4)	-52(3)	2500	26(3)
Mn	0	5000	5000	18(4)
O(1)	290(110)	5040(40)	2500	80(20)
O(2)	7320(30)	2670(30)	-390(50)	65(10)

가졌는데 이는 비화학양론적인 조성의 출발로부터 산소의 양론적인 값과 원자의 위치가 정확하게 정해지지 않으므로 인해 온도인자의 큰 값을 유발시킨 것이 원인으로 판단된다.

구조해석 되어진 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 결정학적 데이터와 refinement한 값을 Table 1에 요약했다. Table 2에서는 각 원자들의 최종좌표와 온도인자를 나타내고 있다. Nd 원자 자리에 Ca 원자가 정량적으로는 30%로 치환되는 조성이기에 같은 원자위치를 차지하고 있다. 양이온과 음이온간의 결합길이나 결합각도는 Table 3에서 보여주고 있으며 이러한 데이터를 바탕으로 ATOMS¹³⁾ 프로그램을 이용해 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 구조를 그린 그림을 Fig. 7에 나타내었다.

$\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 구조는 Mn이 산소 6배위에 의해 둘러싸여져 있음을 보여주고 있으며 MnO_6 octahedra는 비틀어져 있다. 이러한 비틀림은 La^{3+} 이온에 도핑되는 Ca^{2+} 이온반경의 mismatch의 결과와 Mn^{3+} 에 의한 Jahn-Teller 효과에 의해 일어난다고 설명되어진다. 이러한 효과에 의해 Table 3에서 나타난 것과 같이 Mn-O 결합은 길거나 짧다. Mn들은 항상 산소에 의해 떨어져 있으며 전도전자로 가능한 것은

Table 3. Selected Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Nd(1)-O(2)	2.45(3)	Mn-O(2)	1.951(16)
Nd(1)-O(1)	2.59(6)	Mn-O(2)	1.951(16)
Nd(1)-O(2)	2.63(3)	Mn-O(1)	1.935(5)
Nd(1)-O(2)	2.64(3)	Mn-O(1)	1.935(5)
Nd(1)-O(1)	2.67(2)	Mn-O(2)	1.944(15)
Nd(1)-O(1)	2.77(2)	Mn-O(2)	1.943(12)
Nd(1)-O(1)	2.83(6)	O(2)-Ca(1)	2.63(3)
O(1)-Ca(1)	2.59(6)	O(2)-Nd(1)	2.82(3)
O(1)-Ca(1)	2.67(2)	O(2)-Ca(1)	3.03(3)

Table 3. Continued

O(2)-Nd(1)-O(2)	83.3(14)
O(1)-Nd(1)-O(2)	116.1(5)
O(2)-Nd(1)-O(2)	169.6(11)
O(2)-Nd(1)-O(1)	57.4(6)
O(1)-Nd(1)-O(1)	84.9(14)
O(2)-Nd(1)-O(1)	119.2(10)
O(1)-Nd(1)-O(1)	86.9(13)
O(1)-Nd(1)-O(1)	172(2)
O(2)-Nd(1)-O(1)	125.3(6)
O(2)-Nd(1)-O(1)	55.7(8)
O(2)-Nd(1)-O(2)	61.3(3)
O(2)-Nd(1)-O(2)	119.8(3)
O(1)-Mn-O(1)	180.000(5)
O(2)-Mn-O(2)	180.000(1)
O(1)-Mn-O(2)	101.4(14)
O(1)-Mn-O(2)	77.2(16)
Mn-O(2)-Mn	161(2)
Mn-O(1)-Mn	171(3)
O(2)-Mn-O(2)	91.2(3)
O(1)-Mn-O(2)	102.8(16)
Nd(1)-O(1)-Nd(1)	84.9(13)
Nd(1)-O(2)-Nd(1)	93.7(5)
Nd(1)-O(1)-Nd(1)	172(2)
Nd(1)-O(2)-Nd(1)	100.0(13)
Nd(1)-O(1)-Nd(1)	93.0(13)
Nd(1)-O(2)-Nd(1)	166.2(12)
Ca(1)-O(1)-Ca(1)	95.3(14)
Ca(1)-O(1)-Ca(1)	177.9(10)
Ca(1)-O(1)-Ca(1)	86.8(13)
Ca(1)-O(2)-Ca(1)	100.0(13)
Ca(1)-O(2)-Ca(1)	93.7(5)
Ca(1)-O(2)-Ca(1)	166.2(12)

Mn^{3+} 의 eg궤도의 전자이고 이런 전도전자가 산소를 통한 hopping에 의해 전자전이가 일어나는데 Mn-O-Mn의 결합각도가 180° 보다 작다면 자기장하에서 전도전자들이 쉽게 Mn 이온 사이를 hopping 할 수 있게 되며 결국 저항이 줄어들 것이다. 이러한 결과 MR 값은 증가하게 될 것이다.

4. 결 론

Perovskite형 망간 산화물인 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 를 할로겐 램프 열원을 이용한 부유대역용 용법으로 결정성장을 하였다.

균질한 상을 얻기 위해 3차례의 열처리과정을 통해 합성된 원료봉을 사용시 안정된 용융대의 형성과

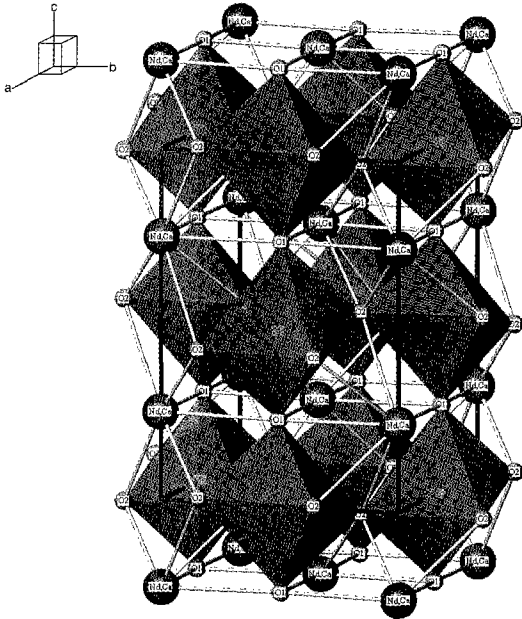


Fig. 7. An Atoms drawing of the crystal structure for $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

지속적인 결정성장을 할 수 있었다.

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 와 $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 결정성장조건은 공기분위기에서 성장속도가 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 는 2~4 mm/hr, $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 는 8~10mm/hr였으며, 원료 봉과 성장되는 결정의 회전속도가 각각 45~50 rpm, 20~25 rpm을 유지하며 상호 역방향으로 회전할 때가 최적의 성장조건이었다.

결정의 크기는 직경이 3~4 mm, 길이는 20~30 mm으로 검은색의 광택을 띠고 있었다. 육성된 $Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 계를 X선 회절기인 Smart-CCD detector와 Shexl-97 프로그램을 이용하여 구조해석을 한 결과 격자상수가 $a = 5.425(4)\text{\AA}$, $b = 5.434(4)$, $c = 7.712(5)\text{\AA}$ 인 orthorhombic 구조로 Pbnm의 공간군을 가지고 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Zener, C., *Phys., Rev.*, **81**, 440 (1951).
- 2) Zener, C., *Phys., Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 3) Yu, Unjong, Lee, J. D. and Min, B. I. *J. Korean Magnetic Society*, **7**, 55-65 (1997).
- 4) Jin, S. *et al.*, *Science*, **264**, 413 (1994).
- 5) Cheol-Jin Kim and Jun-Ki Chung., *Korean Journal Crystallography*, **7**, 147-155 (1996).
- 6) Voorhoeve, R. J., Remeika, J. P., Trimble, L. E., Cooper, A. S., Di Salvo, F. J. and Gallagher, P. K., *J. Solid State Chem.*, **14**, 395 (1975).
- 7) Junzo TANAKA, Eisuke BANNAI, Masayuki TSUTSUMI, and Masayuki TSUKIOKA., *J. of Crystal Growth*, **60**, 191-194 (1982).
- 8) Tomotaka HASHIMOTO, Nobuo ISHIZAWA, Nobuyasu MIZUTANI, and Masanori KATO., *J. of Crystal Growth*, **84**, 207-211 (1987).
- 9) Ch. Kloc, S.-W. Chung and Matl, P., *J. of Crystal Growth*, **19**, 294-297 (1998).
- 10) Shulyatev, D., Karabashev, S., Aresenov, A. and Mukovskii, Ya., *J. of Crystal Growth*, **198/199**, 511-515 (1999).
- 11) Kobayashi, T, Takizawa, Endo, Sato, Nagao Shimada, Taguchi, *J. Solid State Chem.*, **92**, 116-129 (1991).
- 12) Sheldrick, G. M., "Shexl-97, program for crystal structure Determination", Institute Fur Anorganische Chemie der Univ., Germany (1997).
- 13) Eric Dowty., "ATOMS for MS-window s" (1999).