

FZ법에 의한 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$)의 결정성장과 전자기적 물성에 대한 연구

정준기 · 송규정^a · 조남희^b · 김철진

경상대학교 공학연구원, ^a한국 전기연구원, ^b인하대학교

A Study on the Electromagnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.33$) grown by Floating Zone Method

Chung Jun-Ki, Song Kyu-Jeong^a, Cho Nam-Hee^b and Kim Cheol-Jin

Engineering Research Institute, Gyeongsang National Univ.

^aKorea Electrotechnology Research Institute

^bDept. of Mater. Sci. & Eng., Inha Univ.

요 약

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 망간산화물을 할로겐 램프를 열원으로 하는 FZ법으로 결정성장시켰다. 결정성장조건은 공기 분위기 하에서 성장속도 4~6 mm/hr, 원료봉의 회전속도 45~50 rpm, 성장되는 결정의 회전속도는 20~25 rpm이었다. 성장된 시편의 분석은 XRD, SEM, EPMA를 이용하였으며 EBSD로 결정성장 방향을 분석하였다. 전자기적 물성 측정은 4단자 탐침법으로 Quantum Design PPMS를 이용하였고 215 K에서 462%의 MR값을 얻을 수 있었다.

Abstract

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganese oxide were grown using the floating zone image furnace with halogen lamps as heat source. The growth condition was 4~6 mm/hr growth rate in air atmosphere, 45~50 rpm and 20~25 rpm of rotation rate of feedrod and growing crystal, respectively. Characterization analyses of the crystal were carried out using XRD, SEM, and EPMA. Orientation of crystal was determined using EBSD. The electromagnetic properties were measured with Quantum Design PPMS by 4 point probe method and resulted MR value of 462% at 215 K.

1. 서 론

망간 화합물인 $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{RE} = \text{Rare Earth}$, $\text{A} = \text{divalent elements}$)¹⁾은 T_c 부근에서 높은 자기저항 값을 가지는데 이를 초거대자기저항 (Colossal Magnetoresistance 이하 "CMR")이라 명한다. CMR 재료에 있어서의 전자기적 현상은 산소이온을 매개로 한 전이금속간의 180° 결합에서 전이금속이온의 d 궤도로부터 산소이온의 p 궤도로의 전이이동과 산소이온의 p 궤도로부터 또 다른 금속이온의 d 궤도로의 전이이동이 동시에 일어나는 이중

교환 상호작용(Double Exchange),^{2,4)} 2가 양이온의 도핑에 의한 구조적 뒤틀림과 Mn-O 결합길이의 차이에 의한 Jahn-Teller effect,^{5,6)} 격자효과⁷⁾ 등으로 설명되어진다. 모상인 LaMnO_3 은 Néel 온도($T_N \approx 150 \text{ K}$)에서는 antiferromagnetic insulator(AFM), $0.2 < x < 0.5$ 조성으로 도핑 되었을 때 높은 온도에서는 paramagnetic insulator, Curie 온도보다 낮은 온도에서는 ferromagnetic metal의 특성을 보인다.⁸⁾ 이와 같은 성질로 인해 물리학적 관심과 자기헤드의 재료, MRAM(Magneto resistive random access memory) 등에서의 응용을 위한 연구가 활발

히 진행되어오고 있다. 본 실험에서는 부유대역 용융법에 의하여 La-Ca-Mn-O 계의 단결정성장을 시키고, 결정성장조건 및 자기저항 특성에 대하여 분석하였다.

2-1. 원료봉 제조

출발 물질로는 La_2O_3 (Aldrich Chemical com. 99.9%), CaCO_3 (Aldrich Chemical com. 99+%), MnO_2 (Aldrich Chemical com. 99+)를 이용하였다. 회토류 원소는 1300°C , carbonate 원료는 1000°C 에서 각각 하소를 하였다.

LaMnO_3 에 Ca가 도핑된 조성의 열적 거동을 살펴보기 위해 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 씩 승온하면서 1400°C 까지 열시차분석(Differential Thermal Analysis)시험을 행하였다. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4$)인 조성을 마노 유발에서 ethyl alcohol을 용매로 3시간 정도 습식혼합하였다. Ca의 도핑 양이 증가함에 따라 상형성 온도가 조금씩 낮아짐을 알 수 있었고 1200°C 이상에서는 더 이상의 흡열반응은 일

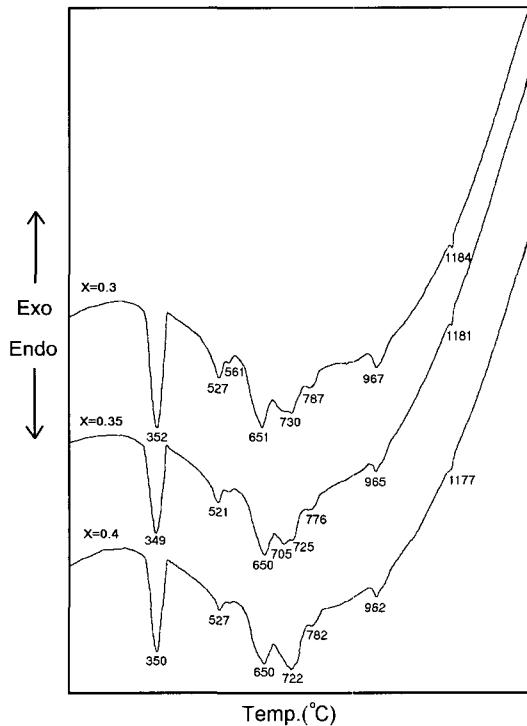


Fig. 1. DTA curves of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with different Ca-doping level.

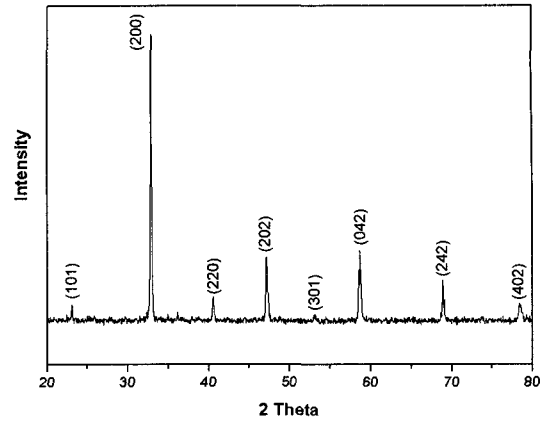


Fig. 2. XRD patterns of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ feed rod heat treated for 12 hrs at 1400°C .

어나지 않았다(Fig. 1).

MR 효과가 크게 나타나는 조성인 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 원료봉 제조를 위해 전구체분말을 내경이 8 mm인 고무관에 충전하였다. 분말이 들어가는 고무관의 반대쪽에는 진공펌프로 Pumping을 행하면서 충전율을 높였다. 충전된 고무관은 300 Mpa의 압력으로 정수압성형(CIP)을 하였다. DTA 결과를 참조로 성형된 원료봉을 박스형 전기로에서 1200°C 와 1300°C 온도로 열처리하였으나 원료봉으로 사용하기에는 적절한 강도를 갖지 못하였고 시간이 흐르면서 표면에서부터 부스러지는 현상을 보였다. 1400°C 에서 12시간 열처리한 결과 수축률은 상대적으로 컸지만 원료봉으로 사용하기 적절한 강도와 크기(길이: 70~75 mm, 직경: 4~5 mm)를 얻을 수 있었다. 소결한 원료봉을 XRD로 정성분석 한 결과 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 단일상임을 확인하였다(Fig. 2).

2-2. 결정성장 실험

$\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{RE} = \text{La, Nd}$, $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$) 계는 포정반응에 의해 상형성이 되므로 FZ법에 의한 결정 성장 주로 이루어져 왔다.⁹⁻¹¹⁾ 치환시키고자 하는 2가 양이온이 Ba인 경우에는 BaO, BaF_2 또는 B_2O_3 를 flux로 이용하여 flux법으로도 시도되었으나 Flux의 선택에 어려운 점이 있으며 양질의 결정을 얻기가 어렵다.¹²⁾ 본 실험에서 시도한 FZ법에 이용된 결정성장 기기는 자체 제작된 것으로

로 열원으로는 Philips사 FEL 1kW 용량, 혹은 Osram사 FEL·CP/77 1kW 할로겐램프를 이용하였다.¹³⁾

정수압 성형 후 1400°C에서 열처리한 성형체를 원료봉으로, dummy seed로 알루미늄봉을 이용하였다. 상승하면서 결정성장을 시도시에는 원료봉의 용융양 조절이 용이하지 못해 상부 측에 원료봉을 고정시키고 하강하면서 결정성장을 시도하였다. 할로겐램프의 초점이 형성되는 위치에 원료봉의 용융부위를 확인 후 seed와 접합하여 안정된 용융부위를 얻고 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 가 부조화 용융물임을 고려하여 seed와 접합시 형성된 용융대를 30분 이상 동안 유지시켰다. 상부의 원료봉, 하부의 seed를 상호 역방향으로 회전하며 하강시키면서 결정성장을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 결정성장 조건

FZ법을 이용한 결정성장의 관건은 안정된 용융대의 형성이 지속적으로 유지되는 것이다. 용융대의 형상 제어를 위한 방법으로는 원료봉의 주입 속도, 회전 속도, 성장 속도 등의 요인이 있다. 본 실험에서는 원료봉의 온도 구배를 최소화하기 위해 하부보다 빠른 40~45 rpm의 회전 속도와 성장 속도의 변속으로 용융대를 제어하였다. 8~10 mm/hr의 속도로 성장시에는 지속적인 안정된 용융대를 얻을 수 있었으나 성장 후 육안으로 관찰시 결정표면에서 다른 상들이 관찰되고 매끄럽지 못해 양질의 결정을 얻을 수가 없었다. 포정 반응에 의해 형성됨을 감안하여 보다 낮은 속도인 4~6 mm/hr로 성장시는 결정 표면이 광택을 띠면서 질적인 면의 향상은 있었으나 지속적인 용융대를 형성함에 어려움이 있어 큰 단결정은 얻지 못하였고 2~4 mm/hr로 성장속도에서는 이상적인 용융대를 유지시키지 못하였다. La-Ca-Mn-O계는 Nd-Ca-Mn-O계에 비해 액상선/고상선의 분리영역이 넓어 용융대의 조성이 결정이나 원료봉과는 차이가 있어 빠른 속도로 성장하기에는 어려웠다.¹⁴⁾ 성장속도의 제어 외에 원료봉의 기공분포나 입자 크기의 균일성 문제로 인해 성장시 일정한 용융

대의 부피 유지에 어려움이 있었고 성장된 결정 역시 직경이 일정치 못했다.

$LaMnO_3$ 의 용융점은 1900°C로 보고되어져 있는데¹⁵⁾ Ca가 도핑된 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 에서 용융부위를 광고온계(OS 3700 series, Omega com.)로 온도 측정시 1780°C를 나타내었다. 성장된 결정은 검은 색의 광택을 띠고 있었고 직경은 3 mm, 길이가 27 mm이었다(Fig. 3).

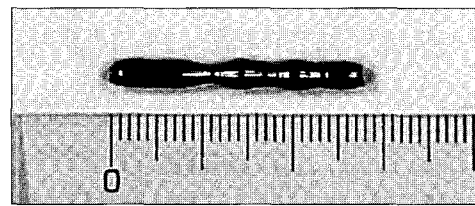


Fig. 3. Photograph of the $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ crystal grown by floating zone method.

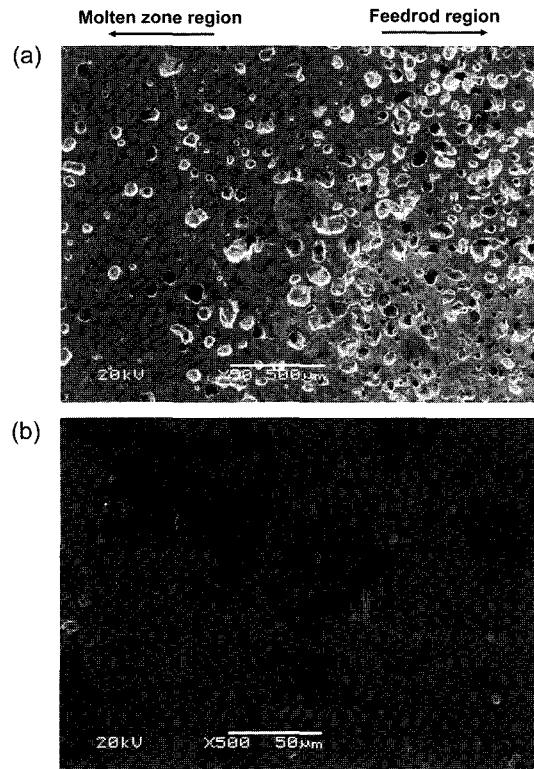


Fig. 4. SEM micrographs of molten zone and feedrod in the longitudinal direction. (a) Boundary between the feedrod and the molten zone and (b) Secondary phases in the molten zone.

3-2. 미세구조

성장된 단결정은 잔류 응력 완화를 위해 상자형 전기로에서 1000°C, 2시간 동안 후열 처리시키고

횡·종단면으로 절단 후 SEM, EPMA를 이용하여 용융대와 결정에서의 2차상의 생성 여부와 미세 구조를 관찰하였다.

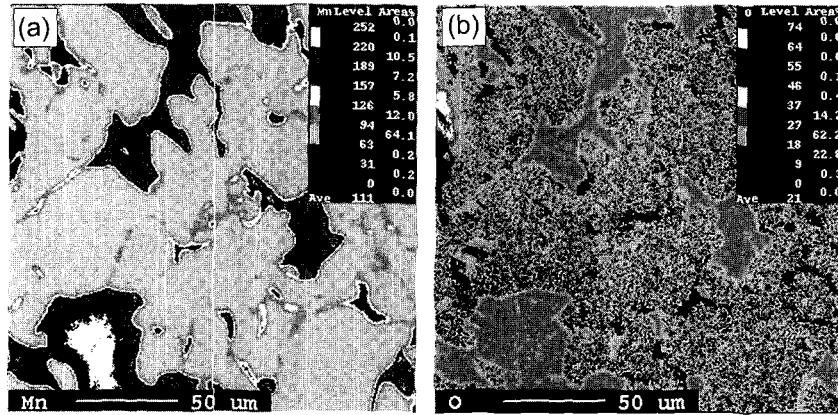


Fig. 5. (a) Mn and (b) O distribution in the molten zone analyzed by EPMA x-ray mapping.

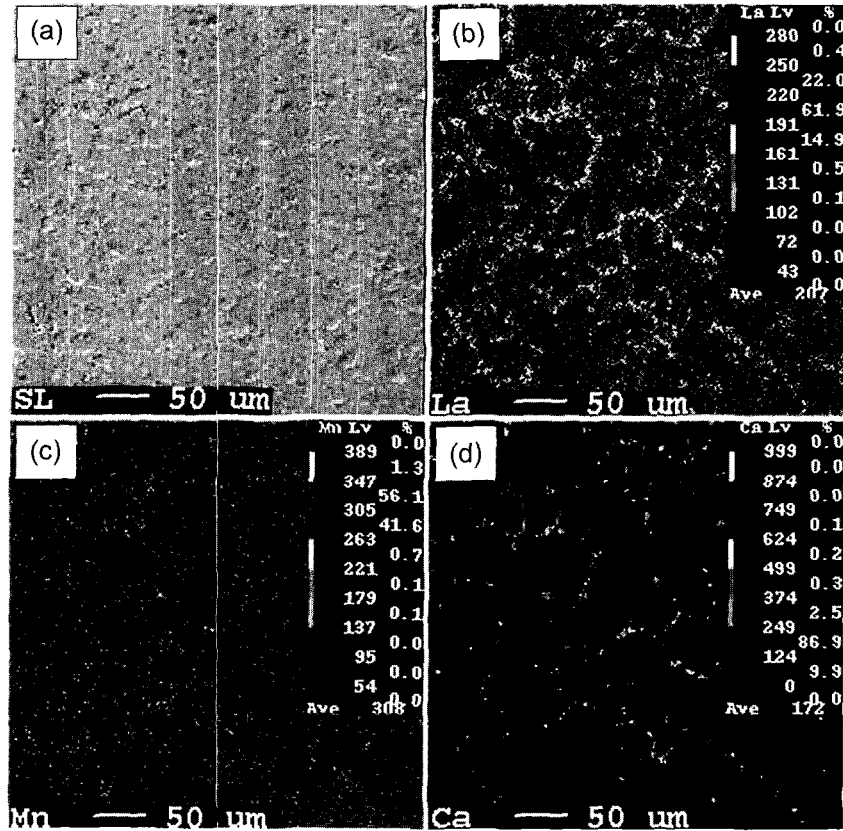


Fig. 6. (a) SEM photograph and EPMA x-ray dot mapping of (b) La (c) Mn and (d) Ca in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ perpendicular to growth direction.

Fig. 4(a)는 원료봉과 용융대의 횡단면을 살펴본 SEM 사진으로 원료봉에서는 많은 기공들이 관찰되었고 용융부위로 갈수록 기공은 줄어들면서 2차상이 불규칙적으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있었으며 이러한 상들은 용융대 부위에 전체적으로 분포되어 있었다. 용융대에서 관찰된 2차상은 얇은 막 형태로 형성되어 되어 있는 것을 Fig. 4(b)에서 보여 주고 있고 이에 대한 정성 분석은 EPMA로 mapping을 시도하였다(Fig. 5). 분석 결과 망간과 산소로 이루어진 망간산화물 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 급냉시 액상/고체 경계에서의 급격한 온도 하강 때문에 포정 반응이 일어나는 범위 내에서 망간 산화물의 얇은 층(반응층)이 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 6은 성장된 단결정의 종단면을 관찰 하고 각 원소에 대하여 EPMA mapping 결과이다. 미세 구조 관찰시 2차상들은 관찰되지 않았고 이를 mapping 한 결과에서는 각각의 원소가 균일하게 분포되어 있었고 La 와 Ca의 분포도가 비슷하여 La 위치하는 곳에 Ca가 도핑이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3-3. 결정방위의 분석

성장된 방향에 대하여 수직으로 절단한 시편을 EBSD(Electron Back Scattered Diffraction)법^{18,19)}으로 결정성장면의 방위를 알아보았다.

Back scattering이 일어나게 하는 전자는 시편표면으로부터 0.2 μm 깊이 이내에서 발생되기 때문에 시편 표면의 상태에 따라 Kikuchi-패턴을 얻을 수 있다. 최적의 시편 표면을 얻기 위하여 0.05 μm γ-알루미나 분말로 연마 후 연마작업을 통해 생기는 표면 잔류응력을 없애주기 위해서 최종적으로 Gatan PIPS로 이온 밀링을 행하고 charging 방지를 위해 10 nm 두께로 carbon 코팅을 하였다.

Fig. 7(a)는 성장된 절단면과 주사되는 빔의 각도가 70°로 얻은 EBSD 패턴으로 주요한 면지수를 표시하였다. 시편의 다른 부위를 분석하여도 동일한 패턴을 얻을 수 있어 단결정상임을 확인할 수 있었다. 왼쪽 하단의 검은 부분은 형광면의 손상으로 인해 나타난 것이다. 시편에 수직인 방향(Normal direction; ND)과 횡방향(Rolling Direction;

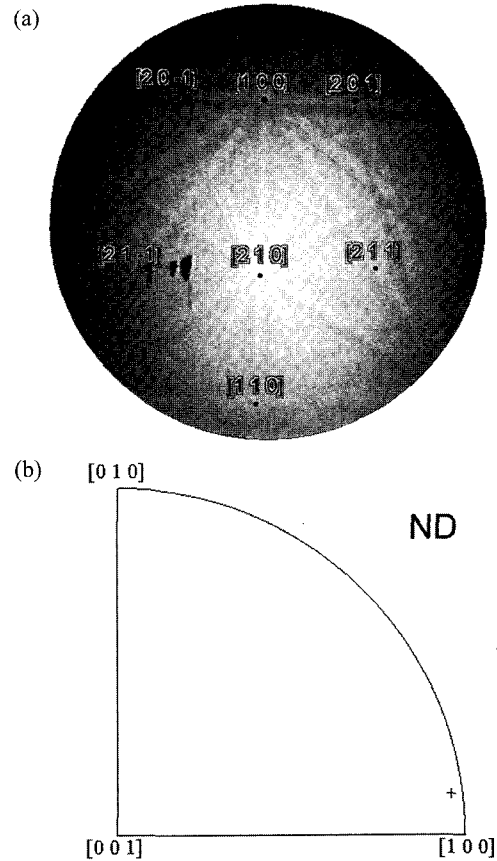


Fig. 7. a) Typical EBSD pattern along with principal pole directions. b) inverse pole figure showing [100] surface normal direction (ND) of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ crystal.

RD)에 대한 결정 방위의 분포를 역극점도 Fig. 7(b)에 나타내었으며 성장 축은 [100]방향이었다.

3-4. 자기저항값 측정

성장된 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 의 단결정과 소결 합성한 다결정 시편의 저항특성 및 자기저항 값을 비교 분석하였다. 측정은 한국 전기연구원의 Quantum design의 PPMS를 이용하여 4 단자법으로 측정하였고 4 K ≤ T ≤ 300 K 온도 범위와 6Tesla의 자기장을 가해 주었다.

단결정시편은 소결시편에 비해 작은 저항값을 가지며 I-M전이가 좁은 범위에서 일어남을 알 수 있었고 소결한 시편은 높은 저항값과 비교적 넓은 온도범위에서 MR값에는 큰 차이가 없었다. 이

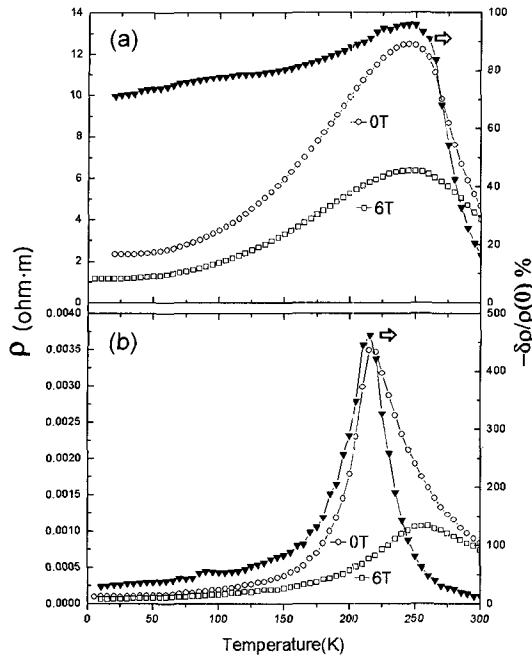


Fig. 8. Temperature variation of resistivity (at 0T and 6T) and magnetoresistance of (a) Bulk and (b) single crystal.

는 다결정에 존재하는 입계와 입자 크기의 영향으로 보여진다.

소결된 시편의 경우의 MR값은 245 K에서 96%, 단결정시편에서는 215 K에서 462%의 최대 MR효과를 얻을 수 있었다. 기존의 연구결과와 비교시 조성차이, 가해진 자기장이나 최대 MR효과가 나타나는 온도의 차이로 인해 절대적인 비교는 될 수는 없으나 일반적으로 벌크 시편에서 MR값이 100200%인 점과 단결정시편에 대해 보고된 MR값에 비해서는 높은 MR값을 나타내었다.¹⁹⁾

4. 결 론

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 망간산화물을 할로겐 램프를 열원으로 하는 FZ법으로 결정성장시켰다. 지속적인 안정된 용융 부위를 얻기 위해서는 원료봉의 소결성, 입자 크기의 균일성, 성장속도의 제어가 필요하였다. 1400°C에서 12시간 소결한 것이 원료봉으로 사용하기가 적합하였고 공기 분위기하에서 성장속도 4~6 mm/hr, 원료봉과 결정의 회전

속도가 각각 40~45 rpm, 20~25 rpm 일 때 양질의 결정을 얻을 수 있었다.

EBSD로 결정방위를 분석시 수직한 면에 대하여는 [100]결정축으로 성장되었음을 알 수 있었다. 수직 절단한 단결정면으로부터 La에 Ca의 도핑이 균일하게 이루어져 있음을 EPMA x-ray mapping을 통해 확인할 수 있었다.

Quantum design PPMS를 이용하여 6Tesla의 자기장하에서 자기저항 측정시 소결된 벌크시편에서는 225 K에서 96%, 단결정시편일 경우는 215 K에서 462%의 MR값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100**, 545 (1955).
- 2) C. Zener, *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951).
- 3) C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 4) Unjong Yu, J. D. Lee and B. I. Min, *J. Korean Magnetic Soc.*, **7**, 55-65 (1997).
- 5) A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5144 (1995).
- 6) P. G. Radaell, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, P. E. Schiffer and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4485 (1995).
- 7) H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 914 (1995).
- 8) Gang Xiao, G. Q. Gang and C. L. Canedy, *J. Appl. Phys.*, **81**(8), 5324 (1997).
- 9) J. Tanaka, E. Bannai, M. Tsutsumi and M. Tsukioka, *J. of Crystal Growth*, **60**, 191 (1982).
- 10) T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato, *J. of Crystal Growth*, **84**, 207 (1987).
- 11) Ch. Kloc, S.-W. Chung and P. Matl, *J. of Crystal Growth*, **19**, 294 (1998).
- 12) D. Shulyatev, S. Karabashev, A. Aresenov and Ya. Mukovskii, *J. of Crystal Growth*, **198/199**, 511 (1999).
- 13) R. J. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble.

- A. S. Cooper, F. J. Di Salvo and P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, **14**, 395 (1975).
- 14) Cheol-Jin Kim and Jun-Ki Chung, *Korean Journal Crystallography*, **7**, 147 (1996).
- 15) Jun-Ki Chung, Nam-Hee Cho, Cheol -Jin Kim and Tae-Kun Lee, *Korean Journal Crystallography*, **11**, 231 (2000).
- 16) H. W. King, K. M. Castelliz, G. J. Murphy, and W. Manuel, *J. Can. Ceram. Soc.*, **51** (1982).
- 17) Angus J. Wilkmsom and Peter B. Hirsch, *Micron*, **28**, 279(1997).
- 18) U. H. Faul and J. D. Fitz, *Gerald. Phys. Chem. Mineral.*, **26**, 187(1999).
- 19) A. M. Balbashov, S. G. Karabashev, Ya. M. Mukovskiy and S. A. Zverkov, *J. Crystal Growth*, **52**, 498 (1981).