

$\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Nd, Sm, La)의 자기적 전기적 특성

전검배 · 임홍수 · 이찬규 · 구본훈[†] · 이상민 · 정명화* · 조영훈*

창원대학교 나노·신소재공학부
*한국기초과학연구원 양자물성팀

Magnetic and Electrical Properties of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Nd, Sm, La)

Gom Bai Chon, Hung Su Im, Chan Gyu Lee, Bon Heun Koo[†], Sang M. Lee,
Myung Hwa Jung* and Young Hun Jo*

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University Changwon,
641-773, Republic of Korea

*Material Research Team, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Republic of Korea

(2006년 8월 14일 받음, 2007년 4월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of doping rare earth elements on Ln site of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Nd, Sm and La) were examined from structure, magnetic and electrical properties. Size of a-axis increased as following order of La < Nd < Sm, whereas c-axis was not much changed. Curie temperatures of 170 K for $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, 110 K for $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 250 K for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ were obtained. This result coincides with change of Mn-O bond length causing by a-axis lattice constant. The highest magnetoresistance ratios were 22% at 77 K for $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, 32% at 110 K for $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, and 33% at 180 K for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Key words Colossal Magnetoresistance(CMR), $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Nd, Sm, La), T_C , MR ratio, lattice change.

1. 서 론

최근 10년 동안 거대자기저항(Giant Magnetoresistance; GMR)이라고 불리는 다층박막, 강자성 물질을 성장시키는데 관심이 많았다. 이러한 관심은 자기 기록 기술이 미래의 고밀도 대용량 정보 저장 기술로 각광을 받기 시작하면서부터였다. 특히 거대자기저항 read-head로 이용되는 photo type 디스크는 전통적인 기술의 한계를 발견하게 되었다.¹⁾ 그러나 최근에는 3d 전이금속 산화물에서 상자성-강자성 위상전이 현상이 일어나고 상온에서 자기저항이 큰 물질을 개발하느라 이러한 물질에 관심이 증대되었다. 1994년 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 에피택시 박막에서 127,000%의 MR값이 보고된 이후,²⁾ perovskite 구조를 갖는 Mn산화물 계에 많은 관심과 연구가 집중되고 있다. perovskite 구조를 갖는 Mn산화물 계에서 나타나는 이러한 현상을 초거대자기저항(colossal magnetoresistance; CMR) 재료라 명명하였는데 망간산화물 계에서는 이러한 초거대자기저항현상뿐 아니라 금속-절연체 상전이 현상, 상자성-강자성 상전이현상, Charge Ordering 등의 현상이

나타나 기초물리 연구가 진행되고 있으며, 자기 및 광자기 디스크 저장장치에서의 정보저장, MR헤드 그리고 비휘발성 메모리 등의 응용분야의 확대가 기대되고 있다.

이러한 LnMnO_3 형 Mn산화물은 Ln이온의 자리는 Mn보다 이온 반경이 큰 La, Nd, Pr, Sm과 같은 3가의 희토류 이온이나 Ca, Sr, Ba, Pb와 같은 2가의 알칼리토 금속이 차지하며, 이러한 치환에 의해 유발되는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 혼합 전자가 약 3.3정도일 때 가장 큰 CMR효과를 얻을 수 있으며,³⁾대략 $0.2 < x < 0.4$ 의 범위에서 금속성 강자성체의 성질을 갖고 있음이 보고되고 있다.⁴⁾ 온도에 따른 저항의 최고치는 강자성체의 상전이온도 즉, 큐리온도(T_C) 부근에서 관찰되며, T_C 이하의 온도 영역에서는 금속성 저항거동을 보이며 T_C 이상의 온도에서는 반도체성 또는 절연체성 저항의 거동을 나타낸다. 이와 같은 망간계 산화물의 전도 특성에 대한 설명은 주로 Zenner⁵⁾의 이중교환 상호작용으로 설명되어 왔으나, Millis 등⁶⁻⁷⁾은 T_C 근처에서 금속-반도체의 자성전이와 자기저항의 정량적인 현상에 대한 실험적 사실을 설명하기 위하여, perovskite 물질이 강한 전기적 상호 작용에 의해 격자의 뒤틀림에 따른 Jahn-Teller 효과를 제안하였다. 이외에 최근에는 저온과 금속-반도체 전이 온도 근처에서의 전도특성에 대해 플라톤 효과⁸⁻⁹⁾로 설명하기도 한

[†]Corresponding author
E-Mail : bhkoo@changwon.ac.kr (B. H. Koo)

다. 하지만 많은 이론에 대한 연구에도 불구하고 최대의 MR 비를 얻기 위해서는 수 Tesla(T) 크기의 높은 외부자장이 필요하고,¹⁰⁾ 상온 이하의 저온상태에서 높은 MR 비가 나타나며,¹¹⁾ CMR효과에 대한 기구가 정확히 확립되지 않았다.¹²⁾ 또한 결정구조, 조성 및 제조공정이 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 연구가 아직 부족한 실정이다. 따라서 이와 같은 응용성에 있어서의 문제점을 극복하기 위해서는 제조공정 및 특성에 미치는 첨가 원소의 영향과 같은 재료개발 관점에서의 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있다. 이러한 이유로 일전의 논문에서 $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln=Nd, Sm, La)의 소결거동 및 특성¹³⁾에 관한 논문을 발표하였고 소결거동에 따른 결정구조 및 자기적 특성에 관하여 기술하였다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 Ln자리에 이온반경이 다른 희토류 금속(Nd, Sm, La)을 치환하여 치밀화된 조직이 자기적 특성(T_C) 및 전기적 특성(MR%)에 미치는 희토류 원소의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

$\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = La, Sm, Nd)의 고상반응법에 의해 제조하였다. 먼저 분말을 합성하기 위하여 Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , CaCO_3 , Mn_2O_3 (each of purity = 99.9%)를 출발물질로 사용하여 정확한 무게비로 조성을 결정하였다. 혼합과 분쇄는 에탄올을 이용하여 습식분쇄를 행하였다. 하소온도는 1000°C 에서 6시간 동안 공기분위기에서 행하였다. 이는 이전의 실험결과를 바탕으로 행하였으며, 하소 후 1.5 ton/cm^2 의 힘으로 $10 \text{ mm}\varnothing$ 의 크기로 성형하였다. 성형 시 pellet의 균열 및 파손을 막기 위하여 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 바인더로 첨가하였고 성형된 시편은 1200°C 에서 24시간 동안 5°C/min 의 승온속도로 소결하였다.

소결된 pellet의 구조적 특성은 전압 30 kV, 전류 40 mA, $2\theta = 20\sim 80^\circ$, 스텝 간격 0.02° 그리고 스텝당 스캔시간은 10초의 조건하에서 X-ray diffractometer(XRD)로 측정하였으며, 자기적 특성은 초전도양자간섭소자(SQUID, Quantum Design MPMS-7)를 사용하여, 4.2 K ~ 300 K까지의 온도 범위에서 IT로 외부자장을 가하여 측정하였으며, 단위구간 내에서 자화값이 가장 급격히 감소하는 지점을 T_C 로 결정하였다. 전기적 특성은 physical property measurement system(PPMS, Quantum Design

PPMS-9)으로 측정하였으며, 자기장을 가하지 않은 상태와 IT의 자기장을 가한 상태에서 4단자법(four probe method)으로 전기적 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속산화물과 탄산염을 이용하는 고상반응법을 이용하여 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 그리고 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 합성하고 치밀화 된 pellet을 제조하였다.¹³⁾

우선 희토류 원소 치환에 따른 격자변화와 결정상태를 고찰하기 위해 1000°C 에서 하소, 1200°C 에서 소결한 pellet의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 모두 단상의 perovskite상이 형성되었다. perovskite 구조는 33° 와 58° 부근에서 주 피크가 형성되어 있으며, 희토류 원소의 차이에 따라 이 피크의 강도가 다른 것을 확인할 수 있다. 또한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 경우 $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 과 $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 비교 시 약간의 상이한 결정구조를 하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 격자상수의 변화 값의 변화를 의미한다.

Shuk 등¹⁴⁾과 Mahendiran 등¹⁵⁾은 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 계에서 $x < 0.2$ 일 경우 rhombohedral구조를 갖고 $x > 0.2$ 인 경우 cubic 구조를 갖는다고 보고하였다. 따라서 curve fitting을 통하여 정확한 회절 각을 구한 후 계산된 격자상수 a, c를 Table 1에 나타냈다. a축의 크기는 희토류원소 La, Nd, Sm순으로 크게 증가 하였지만 c축의 크기는 희토류 원소에 상관없이 크게 변화하지 않았다. 이것은 Ln

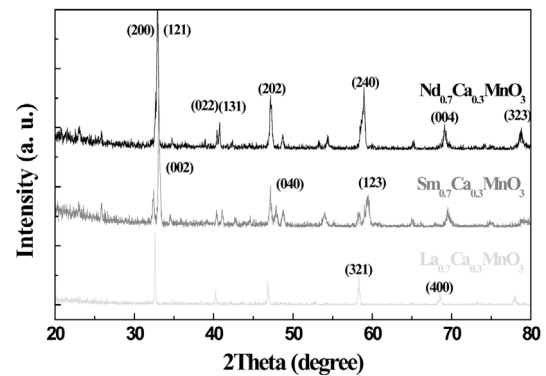


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Nd, Sm, La) pellets after sintering at 1200°C for 24 hrs (calcination at 1000°C).

Table 1. Structural parameters of $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites.

A	ionic radii (Å)	a (Å)	c (Å)
Nd	1.00 (Nd^{3+})	7.545	5.713
Sm	0.96 (Sm^{3+})	7.667	5.776
La	1.06 (La^{3+})	5.765	5.729

자리에 반경이 다른 희토류 원소를 치환하더라도 Mn-O 결합길이에서 c축 방향으로 결합길이는 큰 변화가 없고 a-b 면상의 Mn-O 결합길이만 주로 변화하는 것을 의미한다.¹⁶⁾

이러한 결과로부터 소결된 치밀한 pellet을 이용하여 가장 널리 사용되는 M-T곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 방식은 온도에 따른 자기자화값을 나타낸 것으로서 그 크기가 단위 구간 내에서 자화값이 가장 급격히 감소하는 지점을 큐리온도로 결정하였다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 각각의 물질들에 대한 큐리온도는 희토류 원소의 치환에 따라서 변화 하였다. 각각의 큐리온도는 Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃에서 110 K, Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃에서 170 K 그리고 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃에서 250 K로 결정되었다. 이전의 논문 1/χ (dM/dH)_{H=0} 대 T에서의 T_C Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃는 93 K, Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃는 113 K 그리고 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 T_C는 225 K¹³⁾와 비교 시 높은 값을 가졌다.

따라서 화합물의 기본적인 결정구조가 같고 Mn³⁺/Mn⁴⁺의 비가 같음에도 불구하고 상이한 자기특성을 가지는 것은 Ln_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃에 희토류 금속 Nd, Sm, La이온이 치환되면서 반경이 다른 희토류 원소 첨가에 따른 Mn-O의

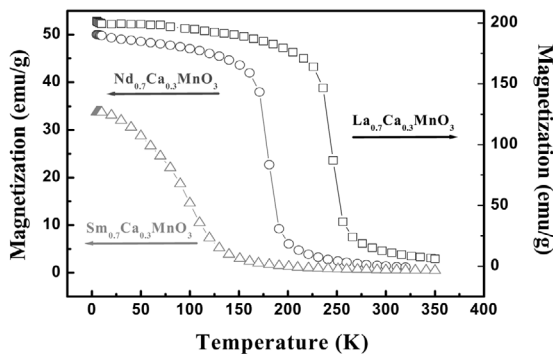


Fig. 2. Temperature dependence of magnetization for Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ and La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ after sintering at 1200°C for 24 hrs.

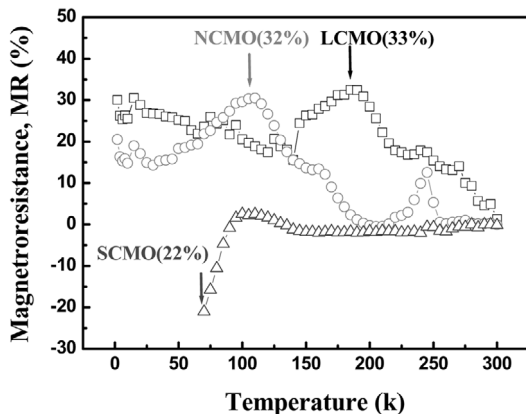


Fig. 3. MR ratio at various temperature for Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ and La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃.

결합 길이 변화 등이 영향을 주는 것으로 사료된다.¹⁷⁻¹⁸⁾ 이는 격자상수 변화 값과 일치하는 결과이다.

Fig. 3은 Ln_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(Ln = Sm, Nd, La)의 온도에 따른 MR비의 변화를 타나 낸 것이다. 이는 자기장을 가하지 않은 상태와 1T의 자기장을 가한 상태의 저항을 측정 후 $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ 에서 구해진 결과이다. ρ_0 자기장을 가하지 않은 상태의 저항 값이며, ρ_H 는 자기장을 가한 상태의 저항 값이다. Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 경우 77 K에서 22%, Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 경우 110K에서 32% 그리고 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 경우 180 K에서 33%의 각각 최대의 MR비를 나타내었다.

Fig. 3으로부터 MR비는 온도상승과 더불어 증가하다 T_C 직전에서 최대값을 나타낸 후 감소하고 있다. 이러한 이유는 온도가 증가함에 따라 발생하는 스핀의 요동에 의해 저항이 증가한다. 이런 스핀요동은 T_C 근방에서 최대가 되어 최대의 저항을 형성하게 된다. 이때 외부 자기장이 가해지면 열적으로 들뜬 상태에 있는 전자들은 스핀을 가지고 있기 때문에 스핀은 외부자기장에 대하여 쉽게 정렬된다. 따라서 전도전자의 이동이 용이하여 MR효과가 크게 나타난다고 할 수 있다.^{19,20)} La화합물과 다른 란타늄 이온이 치환된 화합물이 기본적으로 같은 결정구조를 가지며 Mn³⁺/Mn⁴⁺의 비가 같음에도 불구하고 다소 상이한 전도특성이 나타나는 것은 Jahn-Teller distortion 또는 반경이 다른 란타늄 원소를 첨가함에 따른 Mn-O의 결합길이 변화 등이 영향을 주는 것으로 사료되지만 명확한 설명이 어려운 상태이며 또 다른 가능성으로 La 이외의 다른 란타늄 원소가 치환될 경우 단일상이 아닌 비슷한 격자 크기를 가진 2개 이상의 상으로 구성되었을 가능성도 있다.¹⁶⁾ 따라서 Mn의 위치에 따른 전기적 변화에 대한 정량적인 해석 및 메커니즘 규명이 해결해야 할 큰 과제로 판단된다.

4. 결 론

Ln_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (Ln = La, Sm, Nd)를 고상반응법으로 합성하고 치밀화된 pellet을 제조한 후 희토류 원소 첨가에 따른 구조의 변화 및 자기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. a축의 크기는 희토류원소 La, Nd, Sm순으로 크게 증가하였고 c축의 크기는 희토류 원소에 상관없이 크게 변화하지 않았다. 이것은 a-b 면상의 Mn-O 결합길이가 주로 변화한 것을 의미한다.
2. T_C는 Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃가 113 K, Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃가 93 K 그리고 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃가 240 K이었다. 이는 a축의 변화에 의한 Mn-O의 결합 길이 변화와 일치하였다.
3. 가장 높은 MR값은 Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 경우 77 K에서 22%, Nd_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃의 경우 110 K에서 32% 그

리고 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 경우 180 K에서 33%였다. Jahn-Teller distortion 또는 반경이 다른 란탄족 원소를 첨가함에 따른 Mn-O의 결합길이 변화 등이 영향을 주는 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 학술진흥재단 중점연구소사업에 의해 연구 되었으며, 이에 감사드립니다. (KRF-2004-005-D00096)

참 고 문 헌

1. C. Zener, Phys. Rev., **82**(3), 403 (1951).
2. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, Science, **264**, 413 (1994).
3. Y. H. Li, K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Chohen, A. Goyal, T. Venkatesam and J. L. MacManus-Driscoll, J. Mater. Res., **13**(8), 2161 (1998).
4. J. H. van Santen and G. H. Jonker, Physica, **16**, 49(1954).
5. C. Zener, Phys. Rev., **81**, 440 (1951).
6. A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett., **74**, 5144 (1995).
7. A. J. Millis, B. I. Shraiman and R. Mueller, Phys. Rev. Lett., **77**, 175 (1966).
8. J. M De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral and Z. Arnold, Nature, **386**, 256 (1997).
9. M. Prester, Phys. Rev. B, **54**, 606 (1996).
10. A. I. Abramovich, L. I. Koroleva, A. V. Michurin, O. Yu. Gorbenko and A. R. Kaul, Physica B, **293**, 38 (2000).
11. X. B. Zhu, S. M. Liu, Z.G. Sheng, B. C. Zhao, W. J. Lu, W. H. Song, J. M. Dai and Y. P. Sun, Physica B, **369**, 299 (2005).
12. T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L23 (1996).
13. G. B. Chon, B. H. Koo and C. G. Lee, Korean Journal of Materials Research, **16** (1), 44 (2006)
14. P. Shuk, L. Tichonova and U. Guth, Solid state Ionics, **68**, 177 (1994).
15. R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal and C. N. R. Rao, phys. Rev. B, **53**(6), 3348 (1996).
16. Min Seok Song, Sang Il Seo Nam Hee Cho and Jae Yeoul Lee, Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, **12**(11), 1040 (1999).
17. P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong and B. Batlogg, Phys. Rev. B, **54**, 8992 (1996).
18. J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, J. Garcia, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina and A. del Moral, Phys. Rev. Lett., **76**, 3392 (1996).
19. C. S. Kim, I. B. Shin, H. S. Lee, C. S. Kim, New Phys., **29**, 772 (1989).
20. W. Archibald, J. -S. Zhou and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B, **53**, 14445 (1996).