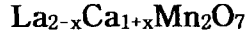


층상구조형 페로브스카이트 $La_{2-x}Ca_{1+x}Mn_2O_7$ 상의 합성 및 특성

Syntheses and Characteristics of Layered Perovskite



서상일, 이재열

영남대학교 재료금속공학부

Sang-Il Seo, Jai-Yeoul Lee

Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Yeungnam Univ.

Abstract

Layered perovskite $La_{2-x}Ca_{1+x}Mn_2O_7$ phases were synthesized by solid state reaction. Single phase R-P could be obtained in the range of $0.4 < x < 1.0$. The transport and magnetic properties associated with metal-insulator and magnetic transition were investigated. The sharp ferromagnetic transition was revealed at around 270 K and metallic-insulator transition was observed at 190K. This behavior is considered to be closely connected to an anisotropic exchange interaction resulting from the two-dimensional Mn-O-Mn networks in $La_{2-x}Ca_{1+x}Mn_2O_7$. About 30% of MR ratio was obtained at 270K when 5 T of magnetic field was applied.

Key words (중요용어) : CMR, Layered Perovskite, Double Exchange Interaction, R-P phase

1. 서 론¹⁾

자기저항(MR, magnetoresistance)은 외부에서 가해 준 자기장의 영향으로 전기 저항이 변하는 현상을 의미한다. 특히 전기저항의 변화가 크게 나타나는 현상을 GMR (giant magnetoresistance) 효과라 하며 Baibich et al. 등에 의해 Fe/Cr multi-layer에서 처음 발견된 이 현상은 최근 magnetic sensors, magnetoresistive read heads, magnetoresistive random access memory (MRAM) 등에 널리 이용되고 있다.⁽¹⁾ 최근에는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계

perovskite에서 대단히 큰 MR 효과가 발견되어 기존의 GMR 특성과 구분하여 CMR (colossal magnetoresistance) 특성이라 하고 이를 고밀도의 자기기록 재료에 응용하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.⁽²⁻³⁾ 그러나, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계에서 CMR 효과를 나타내는데는 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아있다. 또한 물질 자체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고 결정구조 및 조성, oxygen stoichiometry, 제조공정 등이 물성에 미치는 영향⁽⁴⁻⁵⁾에 대한 분석이 미비한 실정이다. 일반적으로 층상 구조를 가진 perovskite 유도 구조인 R-P(Ruddlesden-Popper)⁽⁶⁾ 상 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 은 절연체로 알려져 있지만 최근 $n=2$ 인 단결정 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ ($x=0.4$) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다.⁽⁷⁾ 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연

* 영남대학교 재료금속공학부
(경북 경산시 대동 영남대학교,
Fax: 053-811-4133
E-mail : shanny@intizen.com)

특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상 전이가 일어나고 급속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이 R-P 상은 종래에 잘 알려져 있는 다층 박막으로 적층된 GMR 구조와 유사하게 수많은 MnO_2 자성층과 SrO 비자성층의 적층으로 이루어진 구조로 볼 수 있어 그 특성이 기대된다. 이 R-P 상은 3차원 network 구조를 가지는 perovskite 와는 달리 MnO_6 팔면체의 double layer를 가지고 있어 이러한 dimensionality 가 이 perovskite 관련 물질들의 구조적, 자기적, 도전특성에 미치는 영향이 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 자기적, 전기적 특성은 Mn-O-Mn 결합에서 이웃하고 있는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 간의 전자 전도에 의한 것이라는 double-exchange 이론에 근원을 두고 있다.^(8,9,10) 또한 다른 연구에 의하면 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성 변화는 조성 x의 변화에 따른 Mn^{3+}/Mn^{4+} 비 뿐만 아니라 Jahn-Teller distortion, Mn-O의 결합길이나 결합 각에도 영향을 받는 것으로 알려졌다.^(11,12) 본 연구에서는 n=2인 La-Ca-Mn-O계에서 Ca의 양을 변화시키고 온도에 따른 자기적 특성변화와 전기저항을 측정하여 metallic ferromagnetic-insulator paramagnetic 상 전이를 관찰함과 동시에 재료의 거대자기저항특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 $CaCO_3$, La_2O_3 와 MnO_2 를 출발물질로 사용하여 조성비대로 마노 유발에서 충분히 혼합한 후 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 공기 중에서 $900^\circ C$ 로 하소한 후, $1000, 1200^\circ C$ 에서 각각 단계적인 열처리와 혼합을 거쳐 $1450^\circ C$ 에서 최종적으로 24시간 공기 중에서 열처리 하였다. X-선 회절 데이터는 상온에서 흑연 단색광기가 장착된 회절기(Rigaku D/MAX-2000)에서 Cu K α 를 사용하여 수집하였다. 이 때 가해진 전압은 30kV, 40mA 이었고 2θ 의 범위는 $10^\circ \sim 70^\circ$, scan speed $5^\circ /min$ 으로 측정하였다. 물성 측정용 시편을 제조하기 위하여 상이 확인된 분말시료를 단위면적당 $1 ton/cm^2$ 의 압력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간정수 압성형(CIP)을 행하였다. 성형된 시편을 공기 중에서 $1450^\circ C$, 24시간 열처리 한 후 상의 변화 여부를 파악하기 위해 X-선 회절을 행하였다. 또한, SQUID(기초과학지원연구소 서울분소)를 이용해 magnetization을 1000 Gauss의 자장 하에서 측정하

였으며, 200K에서 0.5T까지 가하면서 M-H hysteresis 곡선을 그렸다. 전기저항은 4 point probe 법에 의해 측정하였고, 자기장을 가하지 않은 경우와 5 T의 자기장을 가하여 전기저항을 측정하여 MR 값을 조사하였다.

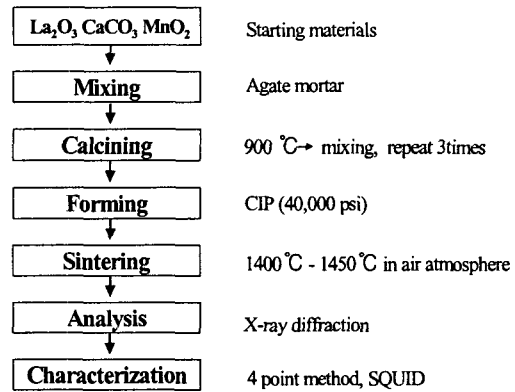


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 n=2인 층상구조형 perovskite를 고상합성법으로 합성하고 분말 X-선 회절 측정 데이터를 그림 2에 나타내었다. $0.4 < x < 1.0$ 범위에서 비교적 순수한 단일상을 얻을 수 있었다. 값에 따라 격자상수의 변화는 거의 보이지 않았고, x=0.5인 조성의

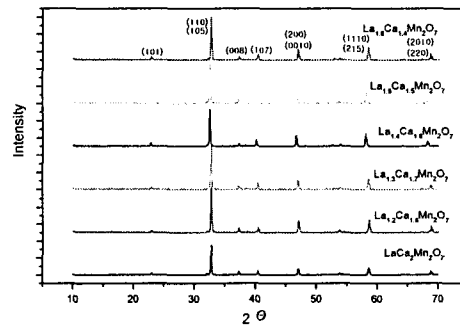


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $La_{2-x}Ca_{1+x}Mn_2O_7$ ($0.4 < x < 1.0$)

경우 $a=3.872, c=19.248$ 인 정방정의 단위포를 가지며, 공간군은 $I4/mmm$ 이었다. 그림 3에 결정구조를 도식화하였다. 이러한 R-P phase를 가지는

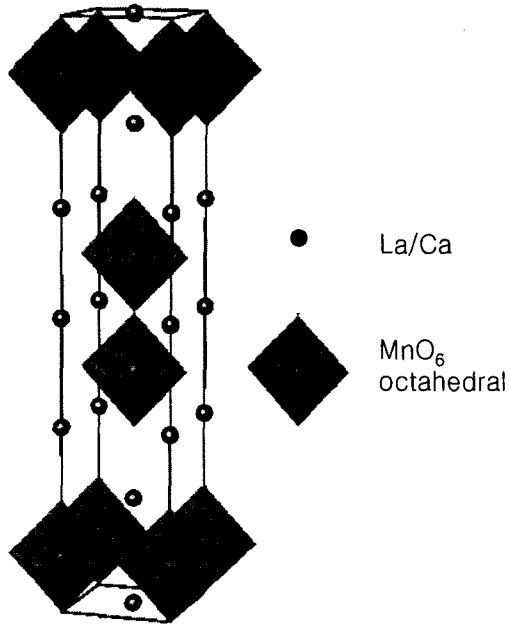


Fig. 3 Crystal structure of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ with R-P phase

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type의 perovskite는 2개의 perovskite층과 1개의 rock salt 층이 교대로 나타나며, c축 방향으로 이종교환상호작용의 근간이 되는 Mn-O-Mn 결합은 rock salt 층인 La(Ca)O에 의해 제한되며, 오직 2개의 perovskite 층 사이에서 일어나며, a-b plane 상에서는 perovskite 층이 반복되어 나타난다. 그러므로, 3차원적인 특성이 나타나는 perovskite와

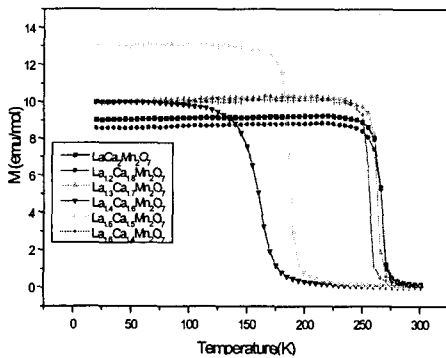


Fig. 4 Temperature dependence of Magnetization of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

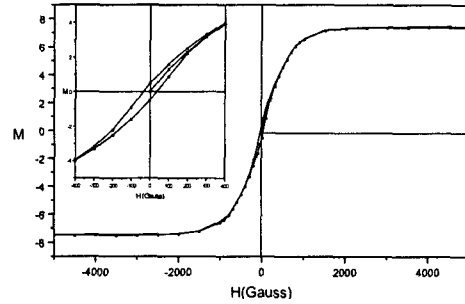


Fig. 5 M-H hysteresis loop of $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ at 200K

달리, 이종교환상호작용이 2차원적인 물리적 특성으로 나타난다. 그림 4에서는 0.1 Tesla에서 온도에 따른 La-Ca-Mn-O계의 망간 1mol당 자화량을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 강자성-상자성 상전이를 뚜렷이 관찰할 수 있다. 즉 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 2차원적인 특성에 의하여 외부 자장에 의한 전자의 spin이 c축 방향보다는 a-b plane 상으로 정렬됨으로 MnO_2 layer의 반강자성을 억제하고 강자성으로 상전이 한다. 그림 5는 상자성에서 강자성으로 상전이 된 200K에서 $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 M-H hysteresis를 나타내었다. 0.2 Tesla 이상에서 포화되지 않고 자화량이 조금씩 증가하고 있다. 잔류자화량은 0.5(emu), 항자계는 36Gauss의 자화 이력곡선을 가진다. 그림 6에서는 자기장을 가하지 않을 때의 전기저항(R_0)과 5Tesla의 자기장을 가했을 때의 전기저항(R_H)을 비교하였다. 190K 부근에서 온도에 따라 저항이 증가하는 metallic 특성에서 저항이 감소하는 semiconductor 특성으로 변했다. 이러한 층상구조형 perovskite 구조의 자기저항 현상은 이종교환상호작용을 기반으로 하는 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 전자의 hopping으로 설명되어지는데, Mn^{3+} 는 3d 궤도에 4개의 전자가 존재하고, $t_{2g}^3 e_g^1$ 의 전자배치를 가지는데 t_{2g} 전자는 구속되어있고, e_g 전자는 움직일 수 있다. Mn^{4+} 의 양이온은 t_{2g} 궤도에 구속된 전자가 채워있다. 5 Tesla의 자기장이 가해질 때 이종교환상호작용에 의해 전도전자(e_g)의 스핀이 t_{2g} 궤도의 구속된 전자의 스핀과 평행하게 되면 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 사이에서 산소를 매개로 전자가 전도할 확률이 높아져 전기저항이 감소하게 된다. Mn-O-Mn가 3차원적으로 연결된 페롭스카이트의 경우, 높은 MR값이 강자성 전이온도 부근의 좁은 온도 영역에서 생기는데 반하여 층상구조형 페롭스

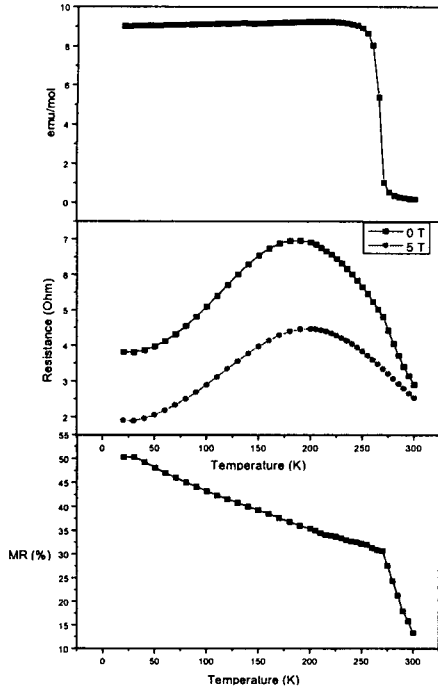


Fig. 6 Temperature dependence of Magnetization, Resistance and MR effect of $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

카이트는 넓은 온도 범위에서 MR 현상이 일어나며 또한 강자성-상자성 전이온도(270K)는 금속-반도체 전이온도(190K)보다 훨씬 높다. 이것은 Mn-O-Mn가 2차원적으로 연결된 층상구조 페로스카이트가 자기저항 효과의 기본 메카니즘인 이중교환상호작용의 자기적 특성과 전기적 특성에 대한 이방성 특성 때문인데, 강자성-상자성 전이는 Mn-O-Mn가 연속적으로 연결된 a-b면의 강한 이중교환상호작용에 의해 좌우되고, 금속-반도체 전이는 c축 방향의 약한 이중교환상호작용에 의존하기 때문이다.⁽¹³⁾ 자기저항 $\text{MR}(\%) = -(R_H - R_0) / R_0 \times 100$ 으로 표현하는데, 5T의 자장을 가하였을 때 $\text{LaCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 은 270K에서 30%의 자기저항 비를 얻을 수 있었고, 30K에서 최대 50%의 MR 특성을 얻었다.

4. 결론

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7(0.2 < x < 0.5)$ 을 고상반응법으로 공기 중에서 소결하여 층상구조형 페로스카이트를 합성하였다. x=0.5인 조성에서 2차원적인 Mn-O-Mn

구조에 의한 이중교환상호작용의 이방성 특성을 확인할 수 있었으며, 금속-반도체 전이와 강자성-상자성 전이는 각각 190K와 270K에서 나타났으며, 5T의 강한 자기장을 걸었을 때 270K이하에서 30% 이상의 높은 MR 특성을 보였다.

5. 참고문헌

- (1) M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- (2) Y. Shimakawa, Y. Kube, and T. Manako, Nature, 379, 53 (1996).
- (3) K. M. Satyalakshmi, S. Sundar Manoharan, and M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, J. Appl. Phys., 78, 6861 (1995).
- (4) T. Yotsuya, Jpn. J. Appl. Phys. 35 L23-L26 (1996).
- (5) G. C. Xiong, et al., Appl. Phys. Lett., 66, 1427 (1995).
- (6) Ruddlesden, S. N., Popper, D. Acta Crystallogr., 11, 541, (1958).
- (7) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira, Science, 274(6) 1698 (1996).
- (8) C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- (9) P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955).
- (10) P. G. de Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
- (11) H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 36, L104 (1997).
- (12) Despina Louca, G. H. Kwei, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. Lett. 80, 3811 (1998).
- (13) H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, Appl. Phys. Lett. 68(25) (1996)