

$\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{MnO}_4$ 상의 합성과 특성에 관한 연구 {Ln=Gd, Nd, Pr, Sm}

Syntheses and Characteristics of $\text{Ln}_x\text{Ca}_{2-x}\text{MnO}_4$ {Ln=Gd, Nd, Pr, Sm}

서상일, 이재열

영남대학교 재료금속공학부

Sang-II Seo, Jai-Yeoul Lee

Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Yeungnam Univ.

Abstract

Since the reports of CMR(colossal magnetoresistance) effects in some single crystal R-P phase $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$, considerable researches have been carried out to find optimum composition and to understand the role of dimensionality in the CMR mechanism of this system. In this study, layered perovskite $\text{Ln}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_4$ ($x=0.5$, Ln=Pr, Nd, Sm, Gd) phases were synthesized by solid state reaction and their structures were refined by Rietveld method. Electrical and magnetic properties were measured between room temperature and liquid helium temperature and compared with those of two dimensional $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase.

Key words (중요용어) : CMR, Layered Perovskite, Rietveld method,

1. 서 론

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 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, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계에서

CMR 효과를 나타내는 데는 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아있다. 또한 물질 자체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고⁽⁴⁻⁵⁾ 결정구조 및 조성, oxygen stoichiometry, 제조공정 등이 물성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 실정이다. 일반적으로 층상 구조를 가진 perovskite 유도 구조인 R-P(Ruddlesden-Popper)⁽⁶⁾상 $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 는 절연체로 알려져 있지만 최근 $n=2$ 인 단결정 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.4$) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다.^(2,7) 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이 일어나고 급속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이 R-P 상은 종래에 잘 알려져 있는 다층 박막으로 적층된 GMR 구조와 유사하게 수많은 MnO_2 자성층과 SrO 비자

성층의 적응으로 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.⁽¹²⁾ 본 연구에서는 고상법으로 합성하고 이들의 결정구조를 Rietveld 법에 의하여 정밀화하였다. n=1인 경우 희토류 금속을 치환함에 따른 결정구조의 변화와 dimensionality에 따른 온도 의존 전기저항 및 자기적 특성변화를 n=2인 $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 와 비교하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 $CaCO_3$, La_2O_3 , $SrCO_3$, MnO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , 등을 출발물질로 사용하였다. 먼저, 출발 물질들을 칭량하여 마노유발에서 에탄올, 아세톤 등을 매개로 하여 충분히 혼합한 후 후드 내에서 건조하였다. 혼합된 시료를 알루미늄이나 도가니에 넣고 공기 중에서 900°C로 하소한 후, 1000, 1200°C에서 각각 단계적인 열처리와 혼합을 거쳐 1450°C에서 최종적으로 24시간 공기중에서 열처리하였다. Rietveld 분석용 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, 40mA였고 2 θ 의 범위는 10° ~ 100°, step increment 0.02°, 각 스텝당 scan 시간은 10초로 하였다. 본 연구에서는 Rietveld 분석용 프로그램으로는 Fullprof PC용 version을 사용하였으며 해석과정에서 기본 결정학 자료로 International Table의 공간군에 대한 정보와 원자산란 계수 등을 이용하였다.⁽¹³⁻¹⁴⁾ 물성 측정용 시편을 제조하기 위하여 상이 확인된 분말시료를 단위면적당 1 ton/cm²의 압력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간경수압성형(CIP)을 행하였다. 성형된 시편을 공기중에서 1450°C, 48시간 열처리 한

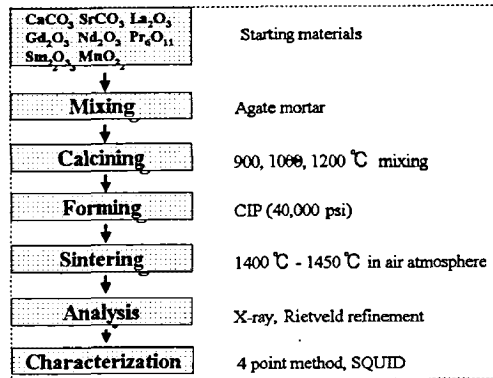


그림 1. 실험 순서도.

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

후 상의 변화 여부를 파악하기 위해 X-선 회절을 다시 한번 행하였다. 전기전도도는 4 point probe 법에 의해 측정하였다. 또한, SQUID(기초과학지원 연구소 서울분소)를 이용해 magnetization을 1000 Gauss의 자장하에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 n=1인 층상구조형 perovskite를 고상합성법으로 합성하고 분말 X-선 회절 측정 데이터를 그림 2에 나타내었다.

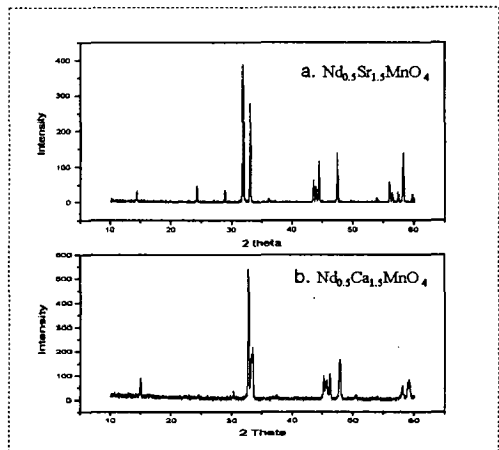


그림 2 $Nd_{0.5}A_{1.5}MnO_4$ (A=Sr, Ca) 회절 데이터

Fig. 2. diffraction pattern of $Nd_{0.5}A_{1.5}MnO_4$ (A=Sr, Ca)

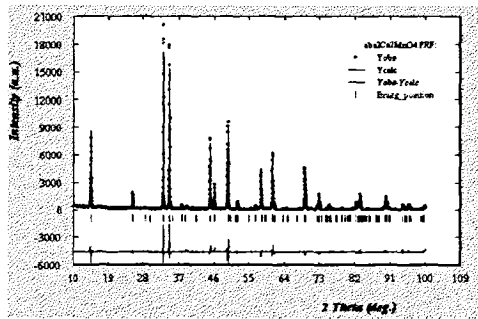


그림 3 Ca₂MnO₄의 Rietveld 정밀화
Fig. 3. Rietveld refinement of Ca₂MnO₄

2가 원자 Sr 대신 Ca를 치환하면 정방형에서 사방형으로 결정구조가 변화하는 반면 Ln 자리에 희토류 금속(Nd, Sm, Pr, Gd)을 치환하면 결정구조의 변화 없이 격자상수만 변화하게 된다.

그림 3에서는 결정구조 해석용 프로그램인 Fullprof를 사용하여 Ca₂MnO₄의 결정구조를 정산하였다. 그리고 Ca자리에 희토류 금속을 치환한 Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO₄의 결정구조를 정산하고, 원자위치, 온도계수, 격자상수를 표1에 나타내었고, 결정구조 정산한 결과를 표2에 표시하였다.

표 2에서 Ca자리에 희토류 금속을 치환한 결과 정방형에 가까운 Ca₂MnO₄가 ab plane으로 단위포가 늘어난 반면 c축으로는 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 희토류 금속의 이온반경이 클수록 (Gd<Sm<Nd<Pr) c축 방향으로 증가로 인해 단위포의 부피가 늘어났다.

Ca ₂ MnO ₄		S.G. : Aba2			
Atoms	*	x	y	z	B
Ca	8b	0.35183	0.00234	0.00019	2.2265
Mn	4a	0.00000	0.00000	0.00000	1.93025
O1	8b	0.00032	0.27935	0.21419	2.8130
O2	8b	0.16186	-0.01099	0.00149	2.20946
a=12.057855 b=5.184332 c=5.185801					
Nd _{0.5} Ca _{1.5} MnO ₄		S.G. : Fmmm			
Atoms	*	x	y	z	B
Ca	8i	0.000	0.000	0.35774	1.11250
Mn	4a	0.000	0.000	0.000	1.90419
O1	8e	0.25000	0.25000	0.00000	1.44916
O2	8i	0.00000	0.00000	0.16518	1.90419
a=5.396089 b=5.358717 c=11.791000					

* multiplicity and wyckoff letter
표 1. 원자위치, 온도계수, 격자상수

Table 1. atomic position, Temperature factor and lattice parameter

Ln	Space group	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Reliability factor		
						R _B	R _p	R _{wp}
Ca	Aba2	12.0578	5.1843	5.1856	324.182	4.72	10.6	14.6
Gd	Fmmm	5.4101	5.3389	11.6913	337.691	10.4	10.7	13.7
Sm	Fmmm	5.4101	5.3520	11.7360	339.814	8.48	9.13	12.2
Nd	Fmmm	5.3960	5.3586	11.7909	340.934	6.35	7.89	10.1
Pr	Fmmm	5.4029	5.3680	11.8167	342.717	6.98	7.98	10.6

표 2 Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO₄ 공간군, 격자상수, 신뢰도
Table 2. space group and lattice parameter and reliability factor of Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO₄

그림 4에서는 n=1인 결정구조를 도식화하였다.

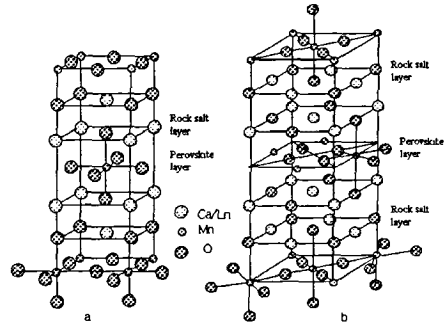


그림 4 a. I4/mmm의 Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄
b. Fmmm, Aba2의 Ln_xCa_{2-x}MnO₄

I4/mmm은 단위포 내에 1개의 화학식을 가지며, Fmmm, Aba2는 단위포 내에 2개의 화학식에 해당하는 원자가 들어가며 n=1인 구조 즉, 1개의 perovskite와 1개의 rock salt 층을 가진 층상구조를 지닌다. 2가, 3가 원자는 같은 자리에 들어가며 MnO₆ 팔면체가 1차원적으로 연결되어 있다.

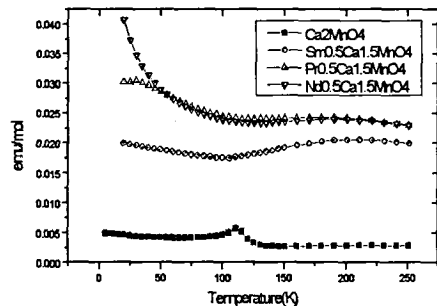


그림 5. Ln_xCa_{2-x}MnO₄ 상의 온도에 따른 자화율
Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility of Ln_xCa_{2-x}MnO₄ phase

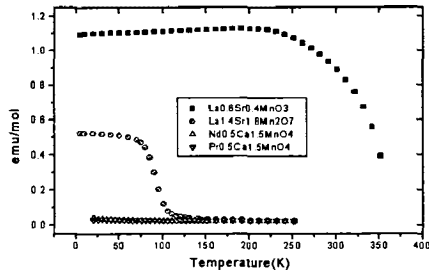


그림 6. 온도에 따른 자화율
Fig. 6. Temperature dependence of magnetic susceptibility

그러나, $n=2$ 인 $La_{1-x}Sr_{1+x}Mn_2O_7$ 인 구조는 2개의 perovskite와 1개의 rock salt 층이 반복되며 MnO_6 의 팔면체가 2차원적으로 연결되어 있다. 이러한 층상구조형 perovskite 구조의 전도현상은 Mn^{3+}/Mn^{4+} 전자의 hopping으로 설명되어지는데 Ca_2MnO_4 는 상온에서 수 천 옴인데 반하여 희토류 금속을 치환하면 Mn^{3+} 이온의 증가로 수십에서 수 백 옴으로 전기저항이 낮아지며 $n=2$ 인 2차원구조의 $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 는 더 낮은 저항을 가지며, 100k 부근에서 metallic-insulator 상전이를 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 또한 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 혼재가 MnO_2 layer의 반강자성을 억제하고 강자성으로의 상전이를 초래한다는 보고와 일치한다.

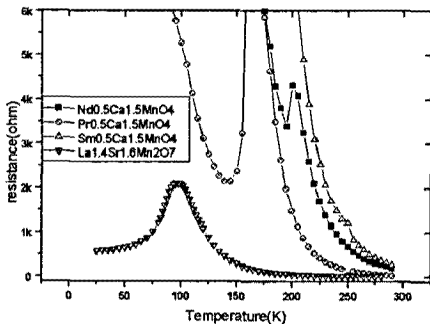


그림 7 $n=1, 2$ 의 온도에 따른 전기저항 변화
Fig. 7. Temperature dependence of electric resistance of the $n=1, 2$ phase

4. 결론

$Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$ ($Ln=Gd, Nd, Pr, Sm$)상들을 고상반응으로 합성하고 결정구조를 Rietveld 방법으로 정밀화하였다. $Nd_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ 는 $I4/mmm$ 의 공간군을 가지고, Ca_2MnO_4 는 $I4/mmm$ 의 subgroup인 $Aba2$ 의 공간군에 속하며 $Ln_{0.5}Ca_{1.5}MnO_4$ 는 $I4/mmm$ 의 subgroup인 $Fm\bar{3}m$ 의 공간군에 속하는데 격자상수 a, b 는 정방형의 대각선 방향을 축으로 하기 때문에 $a=b=\sqrt{2}a(I4/mmm)$, $c=12 A$ 이 된다. 그리고 Ca 자리에 희토류 금속이 치환되면 전기저항은 더 낮아지고 더 높은 자화량을 가진다. 그러나, $n=2$ 인 경우와 달리 Ferromagnetic-paramagnetic transition 과 metal-insulator transition을 관찰할 수 없었다.

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. 2, Lett. 36, L104 (1997).
- (12) Despina Louca, G. H. Kwei, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. Lett. 80, 3811 (1998).
- (13) R. A. Young. J. Appl. Crystallogr. 14, 149 (1981).
- (14) J. R. Cavajal, "An Introduction to FullProf Program" Version 3.5(1997).