

CMR효과를 위한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($X=0, 0.1, 0.3, 0.5$)의 구조적 자기적 특성 Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($X=0, 0.1, 0.3, 0.5$) for CMR applications

전검배*, 구본흔, 이찬규, Takamichi Miyazaki¹

School of Nano & Advance the Materials Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-773, Korea

¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
Sendai 980-8577, Japan

1. 서론

일반적으로 도체의 저항은 자장을 가하게 되면 전자의 흐름이 느려져서 증가하게 된다. 그런데 어떤재료에는 반대로 저항이 감소하는 현상을 보여주는데, 이러한 물질중에서 자장에 따른 저항의 감소가 1000%이상 아주 큰물질을 초거대자기저항(colossal magnetoresistance; CMR)재료라고 한다.¹⁾ 이러한 CMR재료중 지금까지 주로 연구된 CMR물질은 AMnO_3 형의 망간계 산화물로 Perovskite 구조를 갖는 것으로써 A이온의 자리는 망간보다 이온 반경이 큰 란탄늄(La)과 같은 3가의 희토류 이온이나 스트론튬(Sr)과 같은 2가의 알카리토금속이 차지한다. 망간은 주위에 6개의 산소로 둘러 쌓인 팔면체구조를 갖는데, 이러한 결정장 안에서 망간 d궤도의 에너지 준위는 e_g 와 t_{2g} 사이의 결정장 에너지 보다 크기 때문에 Mn^{3+} 에 있는 4개의 전자의 스핀은 서로 같은 방향으로 정렬하고 란탄늄을 부분적으로 스트론튬이나 칼슘으로 치환하면 나타나는데 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 혼합전자가 약 3.3정도일때 가장 높은 CMR효과를 얻을수 있다.²⁻³⁾ 또한 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (여기서 R은 희토류금속, A=알카리토금속) 물질에서 R과 A의 종류 및 치환되는 양에 따른 분말 및 박막이 제조되는 등 CMR에 응용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 한편 K. Dorr의 연구에서 X값이 0.3일때 가장 좋은 CMR특성을 나타낸다고 보고 하고 있다.⁴⁾

2. 실험방법

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($X=0, 0.1, 0.3, 0.5$)를 고상반응법에 의해 분말을 합성하였다. 분말 합성을위하여 La_2O_3 , CaCO_3 , Mn_2O_3 , CoO_3 (each of purity > 99.9%)를 출발물질로 사용하였다. 분말의 하소온도를 결정하기 위하여 TGA(Thermogravimetric analysis)분석을 하였고, TGA분석 결과로 700, 800, 900 그리고 1000°C 에서 6시간동안 하소하였다. 하소후 1.5ton/cm²의 힘으로 성형하였고, 각각 1200°C에서 24시간 동안 소결하였다. 구조적 특성을 평가 하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer)를 사용하였고, 미세구조는 SEM (scanning electron microscope)으로 관찰하였다. 자기적특성은 VSM(Vibrating Sample Magnetometers)을 통하여 상온에서 97K까지온도를 변화하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

TGA분석 결과로 LaCaMnO_3 는 700°C에서 급격한 부피감소를 보였다. SEM (scanning electron microscope)을 통한 미세구조는 하소온도가 900°C일때 치밀화 되기 시작하였고, 1000°C에서 완전 치밀화 되었다. 자기적 특성은 VSM(Vibrating Sample Magnetometers)을 통하여 큐리온도(Curie temperature, T_c)측정하고. LaCaMnO_3 의 큐리온도(Curie temperature, T_c)는 240K로 측정되었다.

4. 참고문헌

1. C.N.R. Rao and B. Raveau, in Colossal Magnetoresistance, Change Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, Singapore, 1998.
2. S. Jin, "Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O", J. of Magnetism, 2(1), 28-33(1997).

3. Y. H. Li, K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de silva, L. F. Cohen, A. Goyal, M. Rajewari, "Transmission Electron Microscopy and X-ray Structural Investigation of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films", J. Mater. Res., 13(8), 2161-2169(1998).
4. K.Dorr, K. H. Muller, E. s. Vlakhov, A. Handstein, " Magnetoresistance Effect of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ for below the Curie Temperature(M=Ca, Pb)", J. Appl. Phys., 83(11), 7079-7081 (1998)

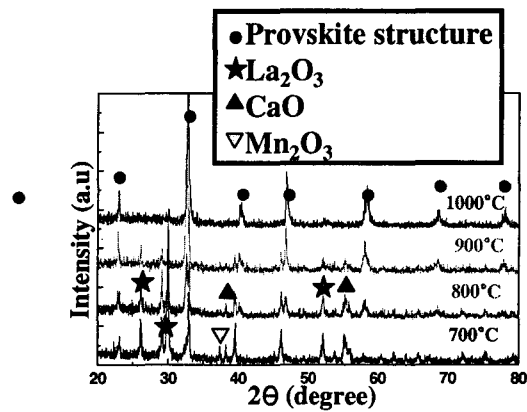


Fig. 1. XRD pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ by solid state reaction method

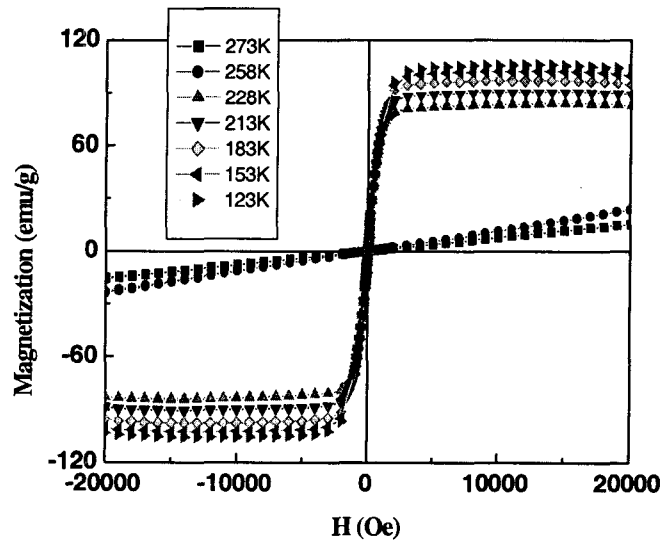


Fig. 2. Hysteresis loop of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ as a function of annealing temperature