

임계점 부근에서 LCMO의 전도 특성에 대하여

송하정 · 김우진 · 권순주

포항공과대학교 재료금속공학과
경북 포항시 남구 효자동 산 31, 790-784

(1998년 5월 18일 받음, 1998년 8월 11일 최종수정본 받음)

일반적으로 페로브스카이트 구조의 망간 산화물에서 많이 관찰되어온 초거대 자기 저항 현상은 임계점 (큐리온도) 부근에서 온도 변화에 의한 상자성-강자성 상전이와 이에 동반한 전기 전도 기구 변화에 따른 급격한 저항 변화와 매우 밀접한 관계가 있다. 본 논문에서는 이러한 전기 저항-온도 거동을 모사하기 위해, 온도에 따른 상분율 변화 함수를 유효매질 이론(effective media theory)을 이용하여 모형식을 마련하였다. 이 모형식은 실제 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 의 저항-온도 거동을 매우 정확하게 모사하였다.

I. 서 론

페로브스카이트 구조 망간 산화물은 고체 전해질 전지의 전극 재료로 이용 가능성 때문에 오래전부터 많은 학자들의 관심 대상이었다[1]. 이들의 관심은 주로 전지의 작동 온도인 수백 °C 정도의 고온 전도 현상에 있었다[2]. 한편 페로브스카이트계 구리 산화물로부터 액체 질소 이상의 온도에서 초전도 현상이 발견됨과 더불어 망간 산화물에서도 이 온도 영역에서의 전도도에 대한 관심이 기울어졌다. 더군다나, 금속 다층 박막에서 거대자기저항(GMR; giant magnetoresistance) 현상이 발견[3]됨에 따라, 결정 구조원자 단위에서 금속 다층 박막의 인공 초격자와 유사한 자기적 층상 구조를 갖고 있는 망간 산화물에 대한 관심은 더욱 높아졌다. 그 결과 페로브스카이트 구조의 망간 산화물(이하 LCMO계라 칭함)에서 초거대 자기저항(CMR; colossal magnetoresistance) 특성이 발견되었다[4].

초거대 자기저항 현상은 자기적 상전이 온도 영역내의 일정 온도에서 외부에서 가해진 자기장에 의한 상자성-강자성 전이와 이에 수반된 전도 기구 변화 때문에 나타나는 현상이다(저항-자장 좌표계에서 표시됨). 이는 일정한 자기장에서 온도 변화에 따라 일어나는 전기 저항 변화(저항-온도 좌표계에서 표시됨)와는 명백히 구분되어야 한다. 그렇다 하더라도, 특정 온도에서의 초거대 자기 저항 현상은 임계 온도를 포함한 영역에서 온도 변화에 따라 나타나는 급격한 전기 저항의 변화와 밀접한 관계가 있음은 분명하다. 초거대 자기 저항을 보이는 망간 산화물의 임계 온도 이상

에서 전도 현상은 포라론 호핑(polaron hopping)으로 설명되어진다[2]. 한편 임계 온도 이하에서는 이중 교환 결합에 의해 자성 이온들이 강자성 배열을 하며, 이 경우의 전기 전도도는 이중 교환 결합을 위한 전자의 호핑을 고려하여 마그논 산란(magnon scattering)이나 얀-텔러 효과(Jahn-Teller effect)등으로 설명하려는 노력들이 행해지고 있다[5]. 그러나 부분적인 온도 구간에 대한 이해는 전체 온도 구간에서의 변화와 상호보완적으로 이해되는 것이 타당하다. 따라서 본 논문에서는 저온과 고온의 전기 전도 현상을 연결하여 전체 온도 구간에서의 전도 현상을 모사하고자 하였다. 이를 위하여 상전이 임계 온도 부근에서의 급격한 전도도 변화에 대하여 현상학적인 측면에서 유효매질 이론을 적용하였다.

II. 유효매질 이론의 도입과 적용

유효매질 이론은 두 개의 전기 전도 상이 공존할 때 상분율에 따라 혼합체의 전기 저항이 변화하는 양상을 묘사하는 이론이다. 상분율에 따른 저항 곡선의 형태를 McLachlan 등은 현상론적으로 general effective media (GEM) equation이라는 하나의 수식으로 표현하고 이의 타당성을 각종 실험 자료를 통해 입증하였다[6].

유효매질 이론을 초거대 자기저항을 보이는 LCMO 계에 적용하기 위해서는 강자성과 상자성 두 가지의 상이 임계 온도 부근에서 공존한다는 가정이 필요하다 (Fig. 1). 강자성-상자성 전이가 특정 온도에서 불연속적으로 일어나지 않고, 큐리 온도를 전후한 온도 구간

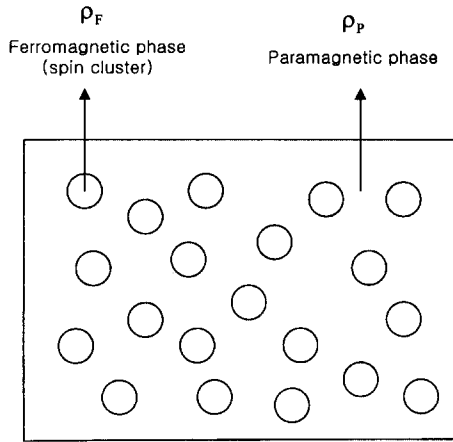


Fig. 1. A conceptual drawing shows the coexistence of ferromagnetic and paramagnetic phase in the vicinity of phase transition temperature.

에서 일어나며, 큐리 온도 이상의 상자성 안정 영역에서도 spin cluster 형태로 강자성 영역이 존재한다는 것은 오래 전부터 여러 문헌에도 언급되고 있다[7]. 한편 LCMO계에서도 spin cluster의 존재에 대해 많이 언급되고 있기 때문에[8] 상전이 구간의 일정 온도에서 두상이 공존한다는 가정은 무리가 없다고 생각된다.

하지만 일반적인 유효매질 이론의 내용을 LCMO계에 적용하기 위하여는 다음과 같은 계의 특성들을 고려하여야 한다.

① 일반적인 유효매질 이론에서는 어떤 물질의 조성 변화에 의한 상분율 변화를 전도 현상의 기초 변수로 이용하고 있다. 즉, 이론의 독립 변수는 물질의 조성이 된다. 그러나, LCMO계에서는 큐리 온도에서 상전이를 일으키기 때문에 상분율을 온도의 함수로 생각할 수 있다. 따라서 온도를 전기 저항 함수의 독립 변수로 생각하여야 한다.

② 일반적인 전기 전도 유효매질 이론에서는 두 상의 전기 저항 비가 상수로 일정하고 수 천배 이상의 매우 큰 차이를 지닌 전도체와 부도체로 구성된 복합체를 취급한다. 그러나 LCMO계에서는 강자성 상과 상자성 상의 저항값 차이는 10배를 넘지 않는다.

③ LCMO계에서는 두 상의 저항이 온도에 따른 함수일 뿐 아니라, 저항-온도의 기울기, 즉의 부호에 변화가 있다.

④ 유효매질 이론에서 취급하는 계는 조성에 따라 상분율이 일차 함수 형태로 변화한다. 그러나 LCMO계에서는 상자성 상이 큐리 온도에서 급격히 강자성

상으로 전이하기 때문에 강자성 상의 상분율도 큐리 온도를 기준으로 0과 1사이에서 큰 폭으로 변하게 된다. 즉, LCMO계에서는 상분율은 온도에 대하여 스텝 함수 형태를 갖는다.

유효매질 이론 등과 같이 혼합체의 전기 전도를 다루는 모델들은 두 상들이 섞여 있는 형태에 따라 series모형, Maxwell의 dilute limit, Bruggeman의 asymmetric effective media theory 등 각각 다른 형태의 식들을 모사하지만 LCMO계에서처럼 두 상의 저항 비가 10배 미만인 경우, 컴퓨터 모사에 의하면[12] 이들은 거의 같은 결과를 나타낸다. 따라서 이 중에서 가장 다루기 쉬운 series모형에 의한 저항식을 사용하더라도 무방하다. LCMO의 경우에 강자성 상의 저항 곡선을 ρ_F , 상자성 상의 저항 곡선을 ρ_P , 강자성 상의 상분율을 f 라고 하면 전체 저항 곡선은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\rho_T = f\rho_F + (1-f)\rho_P \quad (1)$$

2.1 강자성 상분율 함수 f

앞에서도 언급했지만 f 는 큐리 온도 근처에서 0과 1 사이에서 급격한 변화를 보이는 스텝함수 형태를 취해야 한다. 이것은 Fig. 2(a)에 보인 LCMO계의 ac susceptibility(교류자장크기 ≈ 0.1 Oe, 주파수=33.1 Hz) 실험 결과서도 쉽게 확인할 수 있다. 이러한 형태의 함수로 식 (2)를 고려할 수 있다.

$$f(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{T-P}{K}\right) + 1} \quad (2)$$

여기에서 P 는 step이 형성되는 온도이고, K 는 step의 가파른 정도를 나타내는 기울기이다. f 는 온도에 관한 함수이나, 그 형태는 두 개의 변수 P, K 에 의해 결정된다. P 를 step이 형성되는 온도라고 했는데, 이는 자기적 상전이가 일어나는 큐리 온도(T_c)라고 생각하여도 무방할 것이다. 상전이가 일어나면서 전도 기구도 바뀌는 것이므로 전기 전도 기구의 변화 온도라고 생각하여도 될 것이다. K 는 상전이가 얼마나 급격히 일어나는가를 나타내는 인자로 K 가 작을수록 상전이는 급격히 일어난다. Fig. 2(b)에 $f(T)$ 의 대략적인 모양을 나타내었다.

2.2 모델식 유도

전체 온도 구간에서의 저항 곡선을 식(1)에서 처럼

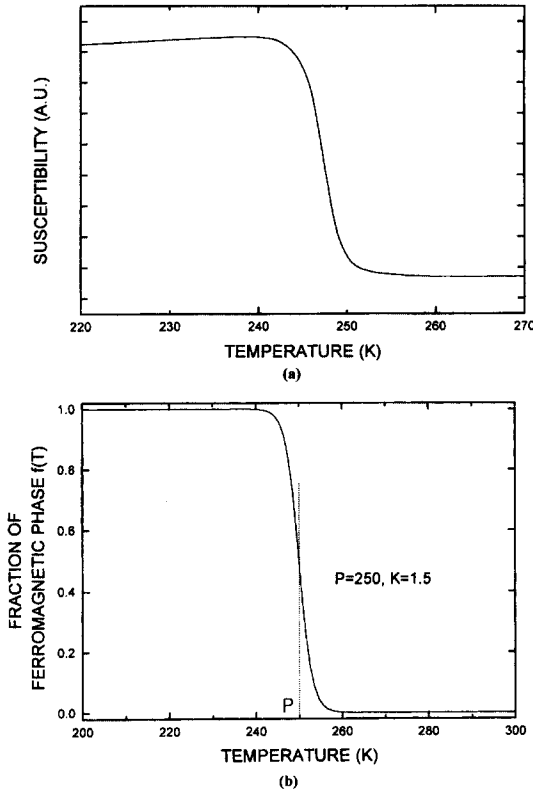


Fig. 2. (a) AC susceptibility-temperature curve measured in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ indicates the abrupt fractional change of ferromagnetic phase, which triggers the use of equ. (2) in the text. (b) The fractional of ferromagnetic phase, f , with temperature is given from eqn. (2).

나타내려면 각 상에서의 저항 곡선을 미리 알고 있어야 한다.

2.2.1 강자성 상의 저항-온도 곡선식

저온(강자성 영역)에서의 전기 전도도는 일반적으로 이중 교환 결합 모델[9]에 따른 전자의 호핑으로 설명되고 있다. 근래에 와서는 이를 보완하는 다른 이론들이 나오고 있으나 여기에서는 Zhang의 spin-polaron 이론에서 유도한 식을 사용하였다[10, 11]. Zhang의 식에서는 결국 온도에 따른 저항의 감소를 마그논의 산란으로 설명했는데 온도가 올라가면서 마그논의 수가 많아지고 이에 따라 저항이 증가한다는 것이다. Zhang에 의하면 외부자기장이 없을 때 저항은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \exp\left(\frac{2E_\sigma}{\omega_b} N(\omega_b)\right) \quad (3)$$

여기서 E_σ 는 small polaron의 활성화 에너지를 나타내며 ω_b 는 마그논의 주파수이다. $N(\omega_b)$ 는 온도에 의해 얻어진 마그논의 수이고 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$N(\omega_b) = \frac{1}{\exp(\omega_b/kT) - 1} \quad (4)$$

위 식을 우리가 원하는 형태로 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있고

$$\frac{R}{R_{290}} = \frac{\rho}{\rho_{290}} = \frac{\rho_0}{\rho_{290}} \exp\left(\frac{2E_\sigma}{\omega_b} \frac{1}{\exp(\omega_b/kT) - 1}\right) \quad (5)$$

온도의 영향이 미약하여, 상수로 처리될 수 있는 부분을 정리하면

$$\left(\frac{R}{R_{290}}\right)_F = A \exp\left(B \frac{1}{\exp(C/T) - 1}\right) \quad (6)$$

$$A = \left(\frac{\rho_0}{\rho_{290}}\right), \quad B = \frac{2E_\sigma}{\omega_b}, \quad C = \frac{\omega_b}{k}$$

로 쓸 수 있다. 여기서 R_{290} 과 ρ_{290} 은 각각 290 K에서의 값이고 아래 첨자 F 는 강자성 영역에서의 값을 나타낸다. 각각의 상수가 나타내는 의미를 생각해 보면 A 는 온도와 무관한 저항이고 B 는 전자가 전도를 일으키기 위해서 넘어야 할 energy barrier와 관계가 있다. 따라서 B 가 크면 저항이 증가한다. C 가 증가하면 마그논의 수가 감소하여 저항이 감소하므로 전자의 산란을 일으키는 scattering center의 수와 관련이 있다고 볼 수 있다. 망간 산화물에서는 강자성 영역에서 일어나는 전도 특성이 Mn-O-Mn 결합각이나 Mn이온이 가지고 있는 자기 모멘트의 상대적 방향에 큰 영향을 받으므로 이러한 요인들을 energy barrier와 관련지을 수 있을 것이다. 하지만 현재로서는 이 부분에 대해 명확히 설명을 할 수는 없고 좀 더 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

2.2.2 상자성 상의 저항-온도 곡선식

고온(상자성 영역)에서의 전도 특성은 small polaron hopping mechanism으로 잘 설명되고 있다. small polaron 영역에서의 비저항 ρ 는 다음과 같이 쓸 수 있다[11].

$$\rho = \rho_0 T \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

여기에서 ρ_0 = temperature-independent resistivity term, E_a = activation energy for hopping conduction, k = Boltzmann constant ($=8.616 \times 10^{-5}$ eV/K), T = temperature 이다. 이 식을 특정 온도에 대한 상대적 저항으로 표시 하면 식(8)과 같다.

$$\frac{R}{R_{290}} = \frac{\rho}{\rho_{290}} = \frac{\rho_0}{\rho_{290}} T \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8)$$

결국 상자성 영역에서의 저항은 식(7)과 식(8)을 이용하여 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{R}{R_{290}}\right)_P = DT \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad D = \left(\frac{\rho_0}{\rho_{290}}\right)_P, \quad E = \frac{E_a}{k} \quad (9)$$

아래 첨자 P 는 상자성 영역에서의 값임을 나타낸다. 상수 D 는 온도에 무관한 저항 항이고 E 는 polaron hopping에 필요한 활성화 에너지이다. E 로부터 실제 E_a 를 구해보면 약 0.15 eV로 small polaron hopping이 잘 적용됨을 알 수 있다.

2.2.3 전체 저항-온도 곡선식

결국 저온과 고온에서의 저항 곡선, 식(6)과 (9)를 각 상의 분율을 포함하는 식(2)를 이용해서 하나로 연결하면 식(1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{R}{R_{290}}\right)_T = f(T)A \exp\left(B \frac{1}{\exp(C/T)-1}\right) + (1-f(T))DT \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (10)$$

2.2.4 저항-온도 곡선의 모사

식(10)을 이용해서 저항 곡선을 모사하는 과정에 대해 간단히 쓰면 다음과 같다. 우선 각 온도 영역에서의 저항 곡선을 식(6)과 식(9)를 이용해 모사한 후 상수 A, B, C, D, E 를 구한다. 그리고 나서 식(10)에서 K, P 를 변화시키면서 전체 저항 곡선을 모사한다. 위와 같은 과정을 거쳐 실제로 식(10)에 의해 모사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 점으로 표시된 데이터는 식(6)의 저온 영역 전기 저항식과 식 (9)의 고온 영역 전기 저항식으로 생성한 것들이다. 한편, 실선은 식(10)에 의해 전체 온도 영역의 저항-온도 곡선을 모사한 것이며, 저항 곡선이 전체적으로 어떤 모양이 될 것인가를 잘 보여주고 있다.

위의 내용을 실제로 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에 적용한 결과를

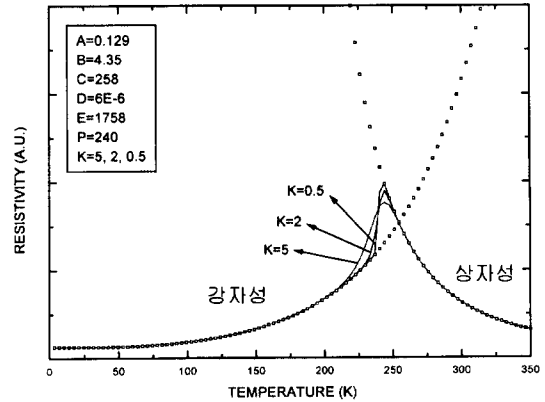


Fig. 3. Temperature dependent resistance curves. The resistivity curves in low and high temperature regions (open square) are generated using eqn. (6) and eqn. (9). The curves for overall behavior (line) are drawn with eqn. (10) using several parameters for test purpose.

Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 점으로 표시한 데이터는 본 연구실에서 측정된 값들이다. 한편 식(10)을 적용하기 위한 각 변수들의 값을 그림의 좌 상단에 명기하였다. 이러한 변수에 의해 결정된 강자성 상분율 함수(식(2)), 즉 스텝 함수의 형태를 그림에 함께 보였다. 그 결과로 모사된 전체적인 상대 저항-온도 곡선(실선)은 실험된 값(점)과 거의 겹쳐서 나타나며, 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 특히 큐리 온도 근처에서의 급격한 저항 감소는 이제까지 어떠한 모형보다도 관찰되는 현상을 잘 모사하고 있음을 알 수 있다.

비록 본 논문에서 제시한 모형식이 온도에 따른 전기 저항 측정 결과를 매우 잘 모사하고 있으나, 초거대

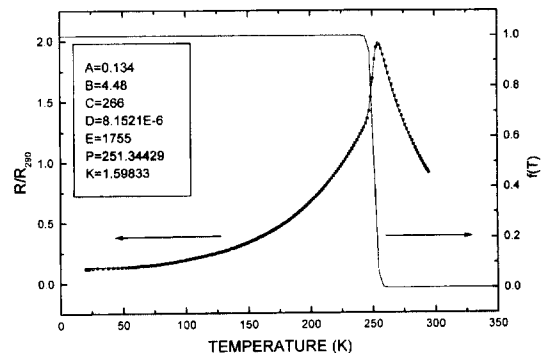


Fig. 4. Resistance-temperature curve of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. The simulation curve (line) fits very well to the measured data (open square). Ferromagnetic phase fraction $f(T)$ is shown together.

자기저항을 충분히 이해하기 위하여 검토되어야 할 사항들은 아직도 많이 남아 있다. 이들 중에서 가장 중요한 것은, 자기적 현상의 범위를 벗어날 수 없는 초거대 자기 저항을 정확히 모사하기 위하여, 자기장의 영향이 모형식에 포함되어야 한다는 것이다. 자기장은 상전이 온도, 즉 식(10)에서 변수 P 를 변화시킨다. 초거대 자기 저항의 가장 직접적 원인은 바로 이 상전이 온도의 변화임은 본 논문의 서론에서 이미 지적한 바 있다. 또, 자기장은 저온과 고온 각 구간에서의 저항 곡선인 식(6)과 (9)에 영향을 주며, 특히 저온에서의 저항, 즉 이중 교환 작용에 의한 전도 현상에 큰 영향을 미칠 것이다. 한편, 상전이 구간의 변화, 즉 식(10)의 변수 K 는 재료내의 결정립크기, 결정 결함 등 상전이에 영향을 미칠 수 있는 구조적 변수와 연관지어 설명되어야 할 것이다.

III. 결 론

LCMO의 상전이 구간에서 나타나는 급격한 저항 변화를 유효매질 이론을 적용함으로써 정확하게 모사할 수 있었다. 하지만 이를 초거대 자기 저항 현상을 보이는 온도 구간을 포함하여 전체 온도 구간에 대해 보다 보편적으로 사용하기 위해서는, 특히 강자성 구간에서의 전도 기구에 대한 이해가 필수적이라고 할 수 있다. 이를 위하여는 각 온도 영역에서의 전도 곡선 형태에 큰 영향을 미치는 변수들에 대해 정확한 물리적 의미가 부여되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 신소재 학술 연구 조성비의 지원으로 이루어졌으며 친절하게 토론에 응해주신 포항공대 재료금속공학과 최경만 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Takeda, S. Nakai *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **26**, 153 (1991).
- [2] N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, New York (1993).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**(21), 2472 (1988).
- [4] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993); K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1990 (1993); S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994); H. L. Ju, C. Kwon, Q. Li, R. L. Greene and T. Venkafesen, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 108 (1994); M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier, J. Tesmer, J. D. Thompson and X. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 860 (1995).
- [5] S. Zhang and Z. Yang, *J. Appl. Phys.* **79**(9), 7398 (1996); S. Zhang, *J. Appl. Phys.* **79** (8), 4542(1996); A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**(25), 5144 (1995).
- [6] D. S. McLachlan, M. Blazkiewicz and R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(8), 2187 (1990).
- [7] P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **74**, 1493 (1948); T. Kasuya and A. Yanase, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 684 (1968); B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972), p. 129; S. Chikazumi and H. Charap, *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons (1964), p. 70.
- [8] S. Zhang (1996) in ref.[5]; M. Rubinstein, D.J. Gillespie, J.E. Snyder and T. M. Tritt, *Phys. Rev. B* **56**(9), 5412 (1997).
- [9] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951); P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955); P.-G.de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [10] S. Zhang (1996) in ref. [5]
- [11] M. Rubinstein *et al.* (1997) in ref. [8]
- [12] 한대곤, 컴퓨터 모사를 이용한 복합체의 전기전도도 : 기하학적 배치 효과, 박사학위논문, 포항공과대학교 (1998).

A Study on the Conducting Behavior of La-Ca-Mn-O in the vicinity of Phase Transition Temperature

Hajung Song, Woo Jin Kim and Soon-Ju Kwon

*Dept. of Materials Science and Engineering
POSTECH, Pohang 790-784, Korea*

(Received 18 May 1998, in final form 11 August 1998)

Colossal magnetoresistance is closely related to (but is not) the abrupt change of electrical resistivity in the vicinity of Curie temperature, which is caused by the temperature dependent paramagnetic-ferromagnetic phase transition and concurrent change of electrical conducting mechanism. A resistivity-temperature equation is presented to fully describe the overall behavior, especially the abrupt change. The main ingredients of the equation are a simple effective media theory and a function for the temperature dependent fraction of ferromagnetic phase. The model fits very well to the measured resistivity-temperature curve of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.