

## 페로브스카이트 망간산화물 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3(0 \leq x \leq 1)$ 의 자기적, 전기적 특성

남윤성 · 이재은 · 신현수 · 주홍렬

연세대학교 물리학과, 서울시 서대문구 신촌동 134번지, 120-749

(2000년 5월 13일 받음, 2000년 6월 5일 최종수정본 받음)

최초의 상온 초거대 자기저항(colossal magnetoresistance)효과 물질인 망간 산화물  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3(0 \leq x \leq 1)$ 에 대한 결정학적, 자기적, 전기적 성질들을 온도 및 자기장의 함수( $5 \text{ K} \leq T \leq 360 \text{ K}$ ,  $-7 \text{ T} \leq H \leq 7 \text{ T}$ )로 정밀 조사하였다.  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 는  $x < 1/2$  일 때는  $x$ 에 의존하는 구조를 가진 단일상(single phase)의 강자성,  $x \geq 1/2$  일 때는 화학적, 자기적 상분리에 의한 강자성과 비강자성 복합상(multi phase)을 가지는 것으로 나타났다. 강자성 전이 온도( $T_C$ )는  $x = 1/3$ 이 될 때까지 꾸준히 증가하였고  $x > 1/3$  일 때 일정한 값  $T_C(340 \text{ K})$ 을 가졌다. 또 포화 자화값( $M_S$ )은  $x = 1/8$ 이 될 때까지 증가하였고  $1/8 \leq x < 1/2$ 에서는 이론적인 최대값을 가지고  $x \geq 1/2$ 에서는 자기적 상분리에 의해 감소하였다. 또  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 는  $1/4 \leq x < 1/2$ 에서 금속성을 가졌다. 특히  $x \geq 1/2$ 인 시료는 화학적, 자기적 상분리로 인하여 스미기 형태(percolation type)의 저항 온도 의존성 및 큰 저자기장 자기 저항 효과를 보였다.

### I. 서 론

초거대 자기저항(colossal magnetoresistance : CMR) 효과는 1993년 독일의 Helmut와 그의 동료들에 의해 망간 산화물  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  박막에서 150 % 이상의 상온 자기 저항 효과[1]가 발견된 이후  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [2] 및  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [3] 등의 망간 산화물 박막, 덩치(bulk), 단결정 등에서 다양하게 초거대 자기저항 효과가 발견되고 있다.

이 CMR 현상은 전자가 한 Mn 이온에서 다른 Mn 이온으로 옮겨 갈 때 두 이온간의 스핀 방향이 같을 때 더 쉽게 옮겨 갈 수 있다는, 강자성 및 전도성 상호 작용인 이중교환(double exchange) 작용[4]으로 개략적으로 이해되고 있으며, Jahn-Teller 뒤틀림 효과[5], 전자 포논 상호 작용[6], 강 상관 효과(strong correlation effect)[7] 등도 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또 이 상호 작용들은 A 자리 이온의 평균 크기[8], 이온 크기의 분산[9], 불순물(doping)의 양(x)[10], 산소 함량[11] 등에 크게 영향을 받는다. 따라서 망간 산화물의 자기적, 전기적 특성들은 이 다양한 상호 작용들 사이의 복잡하고 미묘한 조화에 의하여 발현된다. 이들의 조화에 의하여 망간 산화물은 놀랄 만한 민감성을 가지게 되고 전도성, 강자성, 초거대 자기 저항 효과의 직접적인 원인이 된다. CMR 현상의 원인 규명을 위하여 이들의 복잡 미묘한 상호 작용에 대한 체계적인 이해가 요구되며 이를 위하여 폭넓은 망간 산화물 계의 자기적, 전기적 특성의 종합적인 정보가 필수적

이다.

본 연구에서는 최초의 CMR 물질임에도 자기적, 전기적 실험 결과가 체계적으로 되어 있지 않아 정밀 재조사가 필요한  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 의 결정 구조 및 자기적, 전기적 구조를 온도 및 자기장의 함수( $5 \text{ K} \leq T \leq 360 \text{ K}$ ,  $0 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$ )로 광범위하고 자세하게 조사하였다. 특히 이  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 는 A 자리의 이온 반경의 크기 분산 값이 망간 산화물 중 가장 큰데, 이 큰 크기 분산 값이 자기적, 전기적 특성 및 자기 저항 효과에 미치는 영향 또한 조사하였다.  $x \geq 1/2$ 인 시료는 화학적 상분리로 인한 자기적, 전기적 상분리가 일어나서 스미기(percolation) 형태의 전기 저항 및 저자기장에서 큰 자기 저항 효과를 보이는 것으로 나타났다.

### II. 실험방법

직접합성법으로  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3(x = 1, 1/16, 1/8, 3/16, 1/4, 5/16, 3/8, 7/16, 1/2, 5/8, 3/4, 13/16, 7/8, 1)$ 의 시료를 만들었다. 시료의 합성은 먼저 순도 99.9 % 이상의  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  분말을 적정 당량비로 혼합한 후 상화도제사 자동유발을 사용하여 12시간 동안 갈아준 후  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1차 소결하였다. 다시 자동유발을 사용하여 24시간 이상 곱게 갈고  $1200 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 24시간 동안 열처리하였다. 이를 반복적으로 행한 후, 유압 프레스를 이용하여 지름 1 cm의 디스크 모양으로  $0.6 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력을 가하여 압착하고  $1400 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서

열처리 하였다. 이 때 온도 변화율은 150 °C/hr로 하였다.

시료의 구조를 확인하기 위하여 CuK $\alpha$ 를 사용하는 MAC사 모델 M03XHF22 X-ray 회절장치를 이용하였다. 주사속도(scanning speed)는 분당 0.5도로 하여 0.02도 간격으로 20도 $\leq$ 2 $\theta$  $\leq$ 80도의 영역을 측정하였다. 양자간섭 자력계(SQUID)를 사용하여 0 T $\leq$ H $\leq$ 5 T, 5 K $\leq$ T $\leq$ 360 K의 자화값을 측정하였다. 자기장은 소거자기(demagnetization)를 최소화하기 위하여 시료의 장축 방향으로 걸어주었고 온도에 따른 자화값 측정시 자기장을 걸지 않고 5 K까지 냉각한 후 자기장을 가하고 온도를 올리면서 자화값을 측정하였다. 실험실에서 제작한 저항측정장치를 이용하여 4단자 탐침법으로 100 K $\leq$ T $\leq$ 350 K의 전기저항을 측정하였다. Ohmic 접촉을 위하여 인듐 또는 열처리형은-에폭시(Ag epoxy)를 사용하였다. 이 때 사용한 전류는 1  $\mu$ A에서 1 mA로 하였고 전형적인 시료의 크기는 1.8 mm $\times$ 0.3 mm $\times$ 7.5 mm였다. 또한 자기저항 측정을 위해 실험실에서 제작한 슬레노이드를 이용하였고 자기장은 전류방향과 같은 방향으로 걸어주었다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 La $_{1-x}$ Ba $_x$ MnO $_3$ 의 대표적인 시료의 분말 X선 회절 결과이고 Fig. 1(b)는  $x$ 에 따른 격자상수를 표시한 것이다.  $x < 1/2$ 인 시료들은 페로브스카이트 구조를 가졌고  $x$ 가 0에서부터 증가함에 따라 정방정계(tetragonal), 삼방정계(rhombohedral), 단순 입방 페로브스카이트(simple cubic perovskite)의 구조로 변하였다.

반면  $x \geq 1/2$ 인 시료들은 단순 입방 페로브스카이트 구조의 피크와 밝혀지지 않은 구조의 이차상(second phase - unidentified structure)의 피크가 나타났고  $x$ 가 증가함에 따라 이차상의 피크는 커지고 단순 입방 페로브스카이트 구조의 피크는 작아져  $x = 1$ 에서는 단순 입방 페로브스카이트 구조의 피크가 사라졌다. 단순 입방 페로브스카이트 구조에 해당하는 피크를 Fig. 1(a)에 원으로 표시하였다. 이들 피크의 위치는  $x = 3/8$ 과 실험적인 오차 내에서 일치하였고 따라서 우리는 이 단순 입방 페로브스카이트의 성분을  $x = 3/8$ 으로 가정한다.  $x = 3/8$ 은 자기적, 전기적 특성의 실험 결과를 통해 강자성 금속상으로 밝혀졌다. 이차상에 해당하는 피크가  $x = 5/8$ 과  $x = 7/8$ 에 대하여 다른 형태를 가지고 있는데 이는  $x = 3/8$ 인 단순 입방상의 부피율(volume fraction)에 의존하여 나머지 부분(이차상)의 성분비를 변화시키므로 다른 구조를 가진 화합물을 형성한 것

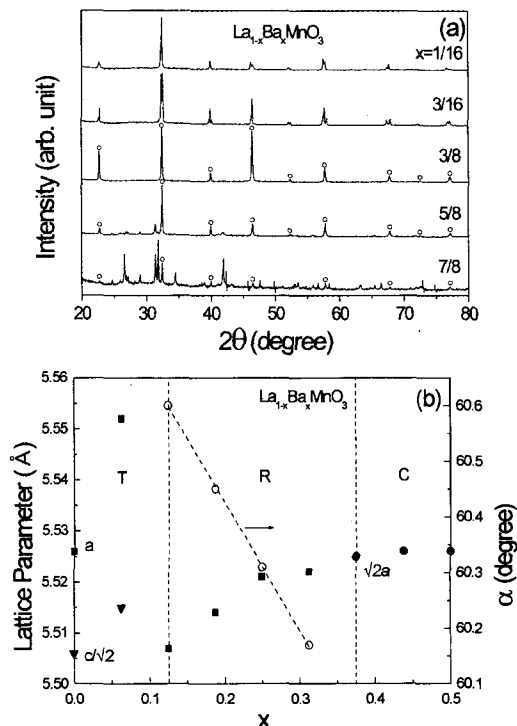


Fig. 1. (a) The powder x-ray diffraction patterns of La $_{1-x}$ Ba $_x$ MnO $_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). The open circles (○) on the diffraction peaks indicate the same x-ray diffraction peaks with those of La $_{5/8}$ Ba $_{3/8}$ MnO $_3$ . (b) The calculated lattice parameters of La $_{1-x}$ Ba $_x$ MnO $_3$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ). The abbreviations mean tetragonal (T), rhombohedral (R), cubic (C).

으로 판단된다.

Fig. 2에는 본 실험에서  $T_C$ 를 구한 방법을 나타내었다.  $H = 5$  Oe에서 측정된  $M(T)$  곡선에서 전이가 일어나는 부

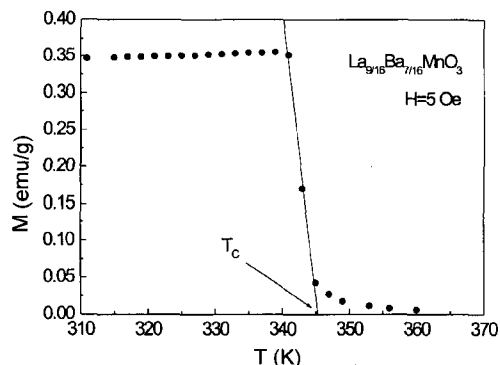


Fig. 2. The magnetization curve of La $_{9/16}$ Ba $_{7/16}$ MnO $_3$  near the magnetic transition temperature ( $T_C$ ) with an applied field of  $H = 5$  Oe. From the fitting the data near  $T_C$  and extrapolation, we obtained  $T_C$ .

분을 외삽법으로 추정하여(extrapolate)  $M = 0$ 이 되는 온도를 강자성 전이온도  $T_C$ 로 선택하였다.[12]  $x \geq 1/8$ 인 시료들은 그림과 같이 전이 온도 영역  $\Delta T_C$ 가 5~10 K 정도로 매우 좁은 반면,  $x < 1/8$ 의 시료들은  $\Delta T_C$ 가 20 K 정도였다[13].  $x \geq 1/8$ 인 시료에서  $\Delta T_C$ 가 작은 것은 균질한 강자성 상의 출현에 기인한 것이고  $x < 1/8$ 인 시료에서  $\Delta T_C$ 가 큰 것은 초상자성(superparamagnet)의 출현에 기인한 것으로 보인다[14].  $x \geq 1/2$ 인 다상의 시료들의 경우  $\Delta T_C$ 가 작은 것이 특이하며 이는 이 영역 시료들의 강자성상이  $x = 3/8$ 인 상으로 이루어져 있음과 일치한다.

Fig. 3(a)는  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 의 자기장  $H = 1$  T에서의 온도에 따른 자화 곡선  $M(T)$ 이다. 포화자기장(saturation field) 값은 약 5000 Oe이므로(Fig. 3c)  $H = 1$  T에서 측정된  $M(T)$ 는 근사적으로 포화자화값  $M_S$ (saturation magnetization)에 해당된다.  $x < 1/8$ 인 시료들은  $T_C$ 와  $M_S$ 가  $x$ 에 따라 모두 증가하였다.  $M_S$ 는  $x = 1/8$ 에서 최대값 90 emu/g을 가지고  $1/8 < x < 1/2$ 에서 천천히 감소하였고  $x \geq 1/2$ 에서는 급격히 감소하였다. 반면  $T_C$ 는  $x = 3/8$ 까지 증가하였고  $x > 3/8$ 에서는  $x$ 에 의존성이 없이 340 K 정도를 유지하였다.  $x > 1/2$ 에서  $T_C$ 가 일정하고  $M_S$ 가 급격히 줄어드는 것은  $x = 3/8$ 인 상의 부피율이  $x$ 에 따라서 감소하는 것과 일치하는 결과이다.

Fig. 3(b)는 이와 같이 결정된 강자성 전이 온도  $T_C$ 와 5 K에서의 포화자화값  $M_S$ 를  $x$ 에 따라 나타낸 결과이다.  $M(T = 5 \text{ K})$ 는  $M(T = 0 \text{ K})$ 와 거의 같으므로  $M(T = 5 \text{ K})$ 을 0 K에서의 이론적인 포화자화값과 비교하였다.  $x < 1/8$ 에서  $x$ 가 증가함에 따라  $M_S$ 도 급격히 증가하여  $x = 1/8$ 에서 이론치  $M_{\text{theo}} = Ng\mu_B \langle S \rangle_{\text{ave}}$  ( $N$ : 단위 질량당 단위세포의 수,  $g$ : gyromagnetic ratio,  $\mu_B$ : 보어 마그네톤,  $\langle S \rangle_{\text{ave}}$ : 단위세포당 스핀값)[15]이 되었다. 평균 스핀값  $\langle S \rangle_{\text{ave}}$ 는  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 의 경우  $\text{Mn}^{3+}(S = 2)$ ,  $\text{Mn}^{4+}(S = 1.5)$ 에 의하여  $\langle S \rangle_{\text{ave}} = 2(1 - x) + 1.5x$ 로 나타내어진다.  $1/8 \leq x < 1/2$ 인 시료들의 포화자화값은 이론치와 거의 일치하면서 감소하였고  $T_C$ 는  $x = 3/8$  근처에서 최대값 340 K을 보이고  $x \geq 3/8$ 에서는 일정한  $T_C$ (335-340 K)를 유지하였다.  $x \geq 1/2$ 인 시료의 경우  $T_C$ 는 같게 유지되면서  $M_S$ 가 이론적인 경향보다 급격히 감소하여  $x = 1$ 에서는 0이 되었는데 비강자성상의 생성으로 인해 강자성상이 줄어든 것으로 생각된다. 따라서  $x \geq 1/2$ 인 시료들은 화학적 상분리(chemical phase separation)와 자기적 상분리(magnetic phase separation)가 함께 일어난 것으로 강자성 - 단순 입방 페로브스카이트 구조의 상(ferromagnetic - cubic per-

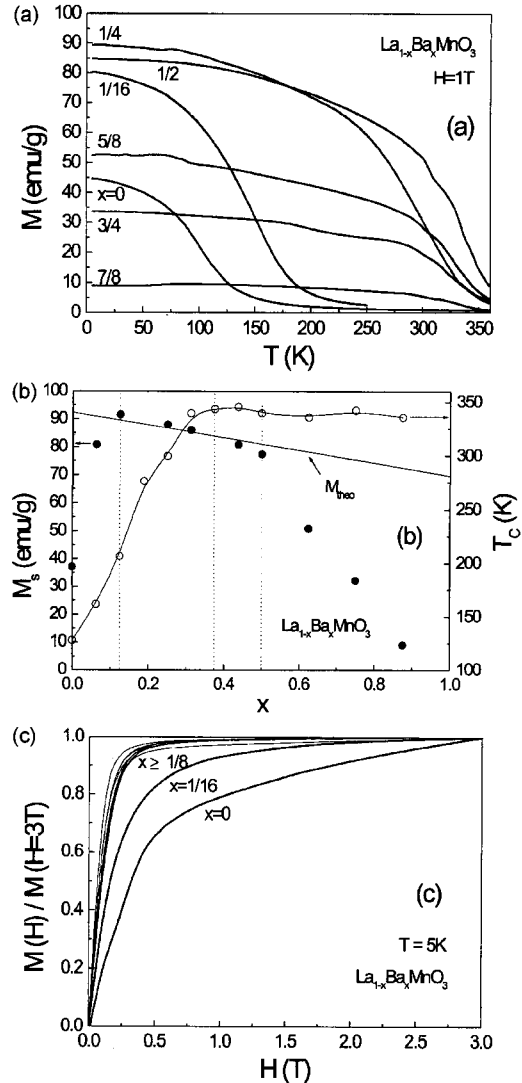


Fig. 3. (a) The temperature dependence of the magnetization  $M(T)$  with an applied field of  $H = 1$  T. (b) The saturation magnetization  $M_S$  and magnetic transition temperature  $T_C$  of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ . (c) The magnetic field dependence of magnetization  $M(H)/M(H = 3 \text{ T})$  at  $T = 5$  K of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ .

ovskite phase)과 비강자성 - 미확인 구조의 상(nonferromagnetic - unidentified structure phase)의 상분리로 추측된다.

Fig. 3(c)는  $T = 5$  K에서의 자기장에 따른 규격화 자화값  $M(H)/M(H = 3 \text{ T}) (= M_N)$  그래프이다.  $x \geq 1/8$ 인 시료들은  $H > H_S$ 에서  $dM_N/dH \sim 2 \times 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ 의 작은 값으로 전형적인 강자성으로 나타났고 강제 자기화(forced magnetization)로 판단되고  $x < 1/8$ 인 시료들은  $x = 1/16, x = 0$ 에

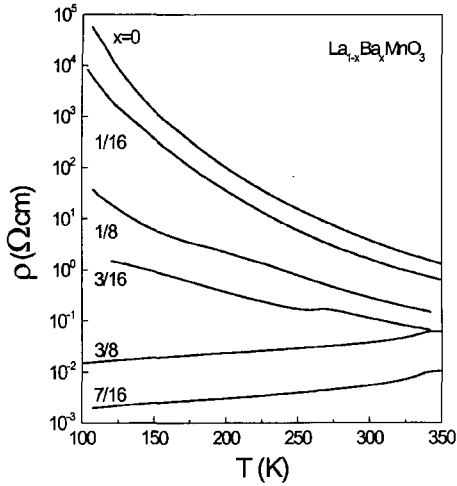


Fig. 4. The temperature dependence of the resistivity  $\rho(T)$  of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  for  $0 \leq x < 1/2$ .

대하여 각각  $dM_N/dH \sim 2 \times 10^{-2} \text{ T}^{-1}$ ,  $9 \times 10^{-2} \text{ T}^{-1}$ 의 큰 값으로 단일 구역 미세입상 존재에 의한 초상자성에 기인한 것으로 판단된다. 또  $x \geq 1/2$ 인 시료들의 경우  $M_S$ 가  $M_{\text{theo}}$ 보다 작음에도 불구하고  $M(H)/M(H=3 \text{ T})$ 는 일치하는 것은 큰 다자구역의 강자성 구역이 형성되어 있는 것으로 보인다.

Fig. 4는  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x < 1/2$ )의 온도에 따른 비저항 곡선  $\rho(T)$ 이다.  $x < 1/4$ 의 시료는  $\rho(T)$ 가  $\exp(E_a/k_B T)$ , ( $k_B$ : 볼츠만 상수,  $E_a$ : 활성화 에너지)의 형태로 부도체적인 거동을 보였으며[16]  $\rho$ 와  $E_a$ 는  $x$ 가 증가할수록  $x=0, 1/16, 1/8, 3/16$ 에 대하여 192, 170, 135, 110 meV로 감소하였다.  $1/4 \leq x < 1/2$ 인 시료는 금속적 거동을 보였으며  $x=7/16$ 에서 최소 비저항값  $\rho(300 \text{ K}) = 5 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ 를 가졌다.

Fig. 5는  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 1/2$ )의 온도에 따른 비저항 곡선  $\rho(T)$ 이다.  $1/4 \leq x < 1/2$ 인 시료는  $T_c$  근처에서 금속-부도체 전이 (metal-insulator transition: MIT)가 일어난 데 반해  $x \geq 1/2$ 인 시료는  $T_c$ 와 상관없이 MIT가 아주 약하게 일어났다. 또한  $x < 7/8$ 의 시료는 온도 의존성이 약한 비저항 변화 형태를 가지는 반면  $x=7/8$ 인 시료는 완전한 부도체로 변화하였는데 금속상과 부도체상으로의 분리에 의한 스미기 형태 (percolation type)의 저항 변화로 보여진다.

$x \geq 1/2$ 의 분리된 상은 강자성 금속상과 비강자성 부도체상이라 할 수 있고, 강자성 금속상이 비강자성 부도체상에 들어 있는 형태이다. 따라서 실험적 포화자화값과 이론

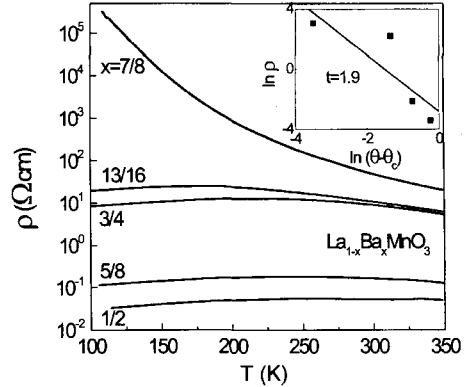


Fig. 5. The temperature dependence of the resistivity  $\rho(T)$  of  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  for  $1/2 \leq x < 1$ . The inset shows  $\ln \rho$  vs.  $\ln(\theta - \theta_c)$  with  $\theta_c = 0.17$ .

적인 포화자화값을 비교하면 강자성상의 전체 시료에 대한 부피율(volume fraction)을 알 수 있다. 따라서 실험적 포화자화값과 이론적 포화자화값의 비율을 금속상의 부피율  $\theta$ 라고 하자. 각 시료  $x=1/2, 5/8, 3/4, 13/16, 7/8$ 에 대한  $\theta$  값은 약 96, 65, 43, 20, 13 %이었고 이는 XRD의 피크의 강도를 이용하여 개략적으로 구한 강자성상의 부피율과 거의 일치하였다.  $x \geq 1/2$ 인 경우 전기 전도가 부도체상에 있는 금속상의 전도 전하의 이동에 의하여 나타나므로 스미기 이론을 적용할 수 있다. 3차원 스미기 이론에 의하면 스미기 문턱값(percolation threshold)  $\theta_c$ 는 약 10~30 %가 되며[17], 이는  $\theta = 13 \%$ 의  $x=7/8$ 인 시료가 완전한 부도체로 나타난 결과와 일치한다.

또한 이 이론에 의하면 비저항은  $\rho \propto (\theta - \theta_c)^{-t}$ , ( $\theta$ : 금속상의 부피율,  $\theta_c$ : 스미기 문턱값,  $t$ : 임계 지수)로 나타난다.  $\theta_c$ 는 금속상이 시료의 한 끝에서 다른 끝까지 연결되어 금속상을 통해 전기가 통할 수 있는 최소의 부피율을 의미한다. 따라서  $\theta < \theta_c$ 이면 시료 내의 금속상의 연결이 끊어져 부도체 상에 의하여 전기 저항이 좌우되어 부도체 형의 전기 저항을 보이게 된다. 하지만 실험적으로  $\theta_c$ 를 정하는 것은 쉬운 일이 아니어서 본 논문에서는 완전한 부도체를 보인 최소  $\theta$ 와 스미기 형태를 보인 최대  $\theta$ 의 중간값으로 취하였다. 이 때  $13\% \leq \theta_c \leq 20\%$ 의 평균값인 17 %는 3차원 스미기 이론에 의한 10~30 %의 범위를 만족한다.  $x \geq 1/2$ 의 시료들에 대하여  $\theta_c$ 를 17 %로 하여 그린  $\ln \rho - \ln(\theta - \theta_c)$  그래프를 Fig. 5에 삽입하였다. 실험적으로 계산된 임계 지수는  $t = 1.9$ 로 이론치 1.9와 일치하였다.

이와 같은 결과를 종합하여 볼 때  $x \geq 1/2$ 인 시료들은

강자성 단순 입방 페로브스카이트 구조의 금속상과 비강자성 미확인 구조의 부도체상으로 화학적, 자기적, 그리고 전기적 상분리(electric phase separation)가 모두 일어났다고 할 수 있다. 이는 강자성 도체에 의한 전기 전도를 하게 됨으로 스핀 편극률에 의존하는 자기 저항 효과를 보일 것으로 예상된다. 또 이론적인 망간 산화물은 스핀편극률이 100 %이므로 스핀 편극률에 의존하는 전도현상이 터널링에 의한 자기저항 효과가 크게 나타날 것으로 예상된다.

Fig. 6(a), (b)는  $La_{1/4}Ba_{3/4}MnO_3$ 에 대한  $T = 120$  K에서의 MR%와 자기 이력 곡선이다. 여기서  $MR = \frac{\rho(H) - \rho(H = 500 \text{ Oe})}{\rho(H = 500 \text{ Oe})} \times 100$  (%)로 실험에서 걸어준 최대 자기장에 대한 변화 비율로 정의하였다. 500 Oe로 포화자화가 일어나지 못하는 저자기장 영역임에도 불구하고 10 % 이상의 큰 MR 값을 보였다. 또한 MR 피크를 나타낸  $H_{peak}$ 와 자기 이력 곡선에 나타난 보자력  $H_C$ 는 약 55 Oe 정도로 5 Oe 이내에서 일치하였다.  $x = 3/8$ 의 경우와 비교하여 볼 때  $H_{peak}$ 는 130 Oe로 더 큰 반면 MR 값은 5 % 이하로 훨씬 작게 나타났다. 이는 강자성 금속과 비강자성 부도체의 상분리에 의한 큰 grain boundary 효과에 의해 보자력은 감소하고 자기저항은 증가한 것으로 생각되며, 스핀 편극 터널링 자기저항 (spin-polarized tunneling magnetoresistance)으로 추측된다[18].

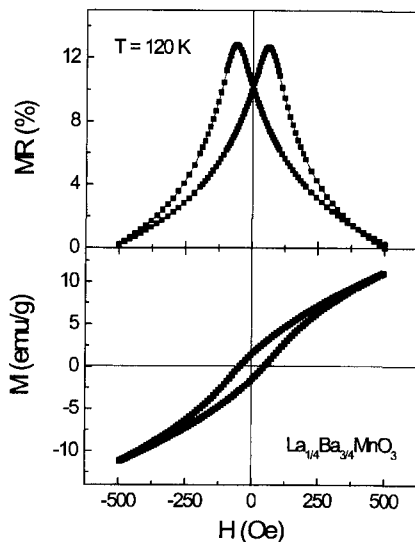


Fig. 6. (a) MR(%) vs. H and (b) the M vs. H of  $La_{1/4}Ba_{3/4}MnO_3$  at  $T = 120$  K. The magnetic field was applied along the current direction. We defined the MR ratio as  $MR(\%) = \frac{\rho(H) - \rho(H = 500 \text{ Oe})}{\rho(H = 500 \text{ Oe})} \times 100$  (%).

#### IV. 결 론

고상반응법을 이용하여  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 의 다결정 시료를 제작하고 결정 구조 및 온도와 자기장에 따른 자기적, 전기적 특성들을 XRD, SQUID 자력계, 4 탐침법 저항 측정 장비로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $x$ 가 증가함에 따라 정방정계, 삼방정계, 단순 입방 페로브스카이트 구조를 가졌으며,  $x \geq 1/2$ 에서는 알 수 없는 구조를 가지는 상들과 단순 입방 페로브스카이트 구조의 상들이 경쟁적으로 존재하는 다상을 나타냈다.
2.  $0 \leq x < 1/8$ 인 시료들은 단일 자기 구역 미세입상에 의한 초상자성으로 보이는 자기적 특성들을 보였고,  $1/8 \leq x < 1/2$ 인 시료들은 전형적인 강자성을 보였다. 그리고  $x \geq 1/2$ 인 다상의 시료들은 강자성 상과 비강자성이 함께 존재하는 것으로 보이는 자기적 특성들을 나타냈다.
3.  $0 \leq x < 1/4$ 인 시료들은 부도체적 거동을 보였고,  $1/4 \leq x < 1/2$ 인 시료들은 금속적인 거동을 보였다.  $x \geq 1/2$ 인 시료들은 스미기 형태의 저항 변화를 보였다.
4.  $x \geq 1/2$ 인 다상의 시료들에 대한 MR 측정 결과 500 Oe의 저자기장하에서 10 % 이상의 큰 MR 값을 보였으며 스핀 편극 터널링 자기저항으로 추측된다.

#### 감사의 글

좋은 조언을 주신 문 경순 박사님께 감사를 드립니다. 이 논문은 1998년도 연세대학교 학술 연구비의 부분적인 지원에 의하여 이루어진 것임. 이 논문은 2000년도 두 뇌한국 21 사업과 연세대학교 초미세 연구센터의 일부 지원을 받아 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, Phys. Rev. Lett., **71**, 2331(1993).
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, Science, **264**, 413(1994).
- [3] G. C. Xiong, Qi Li, H. L. Ju, S. N. Mao, L. Senapati, X. X. Xi and R. L. Greene, Appl. Phys. Lett., **66**, 1427 (1995).
- [4] C. Zener, Phys. Rev., **82**, 403(1951).
- [5] A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett., **74**, 5144(1995).
- [6] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes, Physica B, **155**, 362(1989).
- [7] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, Yoshinori Tokura,

- Rev. Mod. Phys., **70**, 1039(1998).
- [8] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radelli, M. Maresio and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., **75**, 914(1995).
- [9] Lide, M. Rodriguez-Martinez and J. Paul Attfield, Phys. Rev. B, **54**, R15622(1996).
- [10] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **51**, 14103(1995).
- [11] H. L. Ju, J. Gopalaskrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan and R. L. Greene, Phys. Rev. B, **51**, 6143(1995).
- [12] S. E. Lofland, S. M. Bhagat, K. Ghosh, R. L. Greene, S. G. Karabashev, D. A. Shulyatev, A. A. Arsenov and Y. Mukovskii, Phys. Rev. B, **56**, 13705(1997).
- [13]  $\Delta T_c$ 는 강자성-상자성 전이 영역에서 전이 직전 자화값의 80 %에서 20 %로 떨어지는 거의 직선인 부분의 온도 간격으로 정의하였음.
- [14] H. L. Ju, Y. S. Nam, J. E. Lee and H. S. Shin, unpublished.
- [15] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, New York, 1986).
- [16] N. F. Mott, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon, Oxford, 1971).
- [17] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer, New York, 1984).
- [18] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., **77**, 2041(1996).

## Magnetic and Electric Properties of Perovskite Manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Y. S. Nam, J. E. Lee, H. S. Shin and H. L. Ju

*Department of Physics, Yonsei University, 134 ShinChon-Dong, SeoDaeMoon-Gu, Seoul 120-749, Korea*

(Received 13 May 2000, in final form 5 June 2000)

We have investigated some crystallographic, magnetic, and transport properties of the first colossal magnetoresistive compounds  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) using magnetization ( $5 \text{ K} \leq T \leq 360 \text{ K}$ ,  $-5 \text{ T} \leq H \leq 5 \text{ T}$ ) and resistivity ( $100 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ ) measurements.  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  were found to be ferromagnetic for all  $x$ . The  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  were found to be insulating for  $x < 0.2$ , metallic for  $0.2 < x < 0.5$ , and insulating for  $x > 0.5$ . The magnitude of saturation magnetization ( $M_S$ ) increased until  $x = 1/8$  and had theoretical maximum  $M_S$  for  $0.13 < x < 0.5$ , and  $M_S$  decreased with an increase of  $x$  for  $x > 0.5$ . The ferromagnetic transition temperature increased until  $x = 3/8$  and had a constant value of 335~340 K for  $x > 3/8$ . For  $x \geq 0.5$ , the  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  samples showed a percolation-type conduction behavior and enhanced low field magnetoresistance caused by simultaneous occurrence of the chemical/magnetic phase separation.