

층상구조형 Perovskite $La_{1-x}Sr_xMn_2O_7$ 상의 합성 및 특성연구

논문
12-3-4

Synthesis and Characteristics of Layered Perovskite $La_{1-x}Sr_xMn_2O_7$ Phases

송민석*, 서상일*, 이재열*

(Min-Seok Song*, Sang-Il Seo*, Jai-Yeoul Lee*)

Abstract

Metallic ferromagnet $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ phases have received considerable attentions because of their metallic conductivity and giant magnetic resistivity. It is generally believed that layered perovskite $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ phases are insulating and show no metallic transition. But recent reports revealed that MR effects were observed in some single crystal $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ phases. In this study, layered perovskite $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_2$ phases were synthesized by solid state reaction at 1400°C in the air atmosphere for wide range of x and their phases were confirmed by X-ray diffraction. Electrical and magnetic properties were measured down to 10K and the possibility of MR effects was investigated.

Key Words(중요용어) : Layered perovskite(층상형 페로브스카이트), Magnetoresistance(자기저항), CMR(거대자기저항), Magnetic susceptibility

1. 서 론

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 은 오랫동안 연료 전지의 음극재료의 응용연구가 이루어졌다⁽¹⁻²⁾. 최근에는 자체의 변화에 따른 물질의 전기저항변화가 대단히 크게 나타나는 현상인 CMR 특성(Colossal Magnetoresistance)이 페로브스카이트 구조를 가진 $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A : Sr, Ca)에서 나타난 것으로 보고된 이래 이들에 대한 전기적 자기적 특성에 대한 많은 연구가 행해지고 있다⁽³⁻⁵⁾. 종래에 잘 알려져 있는 MR 특성은 자체에 따른 저항변화수가 % 이내인 반면 CMR은 수십~수백%로 보고되어 MR과 구별하여 사용한다⁽⁶⁻⁷⁾. 이같은 재료의 MR효과를 이용하여 정보재생 수단인 MR head의

핵심부품으로 뿐만 아니라 고밀도의 HDD에의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다⁽⁸⁾. 하지만, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계에서 CMR 효과를 나타내는데는 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 실제 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아 있다. 또한 CMR 효과를 나타내는 기구가 확립되지 않았고⁽⁹⁻¹¹⁾ 조성, 산소의 정량, 제공정 등이 물성에 미치는 영향에 대한 분석이 미비한 상황이다. 일반적으로 페로브스카이트와 암염(rock salt)구조의 층상형 구조를 가진 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 는 절연체로 알려져 있지만 최근 단결정 $La_{1-x}Sr_xMn_2O_7$ ($x=0.4$) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다^(4, 12). 보고에 의하면, 이 물질은 임계온도 이상에서는 반강자성 및 절연특성을 보이거나 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이가 일어나고 급속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 $La_{1-x}Sr_xMn_2O_7$ 상을 넓은 범위의 x에 대하여 고상법으로 합성하여 단일상을 형성하는 x의 조성범위를 확인하고, 또한 온도에 따른 전기저항 및 자기적 특성변화를 조성에 따라 조사

* : 영남대학교 재료금속공학부

(경북 경산시 대동 214-1, Fax : 053-811-4133 E-mail

: jyilee@ynuucc.yeungnam.ac.kr)

1999년 1월 4일 접수, 1999년 3월 2일 심사완료

<’98 추계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

하였다. 또한, Rietveld 분석에 의한 결정구조의 정밀화를 통하여 x의 양에 따른 Mn-O 팔면체의 모양, Mn-O의 결합길이 변화 등이 이들 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 99% 이상의 시약급 La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 등을 출발물질로 사용하였다. 먼저, 출발물질들을 몰비에 따라 칭량하여 마노유발에서 에탄올, 아세톤 등을 매개로 혼합한 후 후드내에서 건조하였다. 건조된 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 공기 중에서 900°C , 1100°C , 1200°C 에서 각각 단계적인 열처리와 혼합을 거쳐 1400°C 에서 최종적으로 24시간 열처리하였다. 각 열처리 후 상의 변화를 확인하기 위해 X-선 회절법을 이용하였다. 고상합성법으로 물질을 합성하는 경우, 혼합의 정도에 따라 고용의 정도가 현저히 차이가 나는 것이 확인되었으므로 혼합과 열처리의 횟수를 필요에 따라서 5회 이상 반복하였다. X-선 회절 데이터는 상온에서 후연단색광기가 장착된 회절기 (Rigaku D/MAX-2000)에서 Cu K α 를 사용하여 수집하였다. 이 때 가해진 전압은 30kV, 30mA 였고 단순한 상의 확인인 경우 2θ 의 범위는 $10^\circ \sim 60^\circ$, step increment 0.02° , 분당 scan 속도는 0.5로 하였다. Rietveld 분석용 회절 데이터인 경우에는 2θ 의 범위는 $10^\circ \sim 80^\circ$, step increment 0.02° , scan 속도는 스텝당 10초로 하였다. Rietveld 분석용 프로그램으로 DBWS-9411 PC용 버전을 사용하였다¹³⁻¹⁴. 상이 확인된 분말 시료를 단위면적당 1 ton/cm^2 의 압력으로 디스크 형태로 일축가압성형한 뒤 40,000 psi의 압력으로 냉간정수압성형(CIP) 하였다. 성형된 시편을 공기 중에서 1400°C , 24시간 열처리 한 후 상의 변화 여부를 파악하기 위해 X-선 회절을 다시 한번 행하였다. 전기전도도는 4 point probe 법에 의해 측정하였다. 전극부착 전에 먼저, 시편을 얇은 두께로 연마한 뒤 표면에 진공증착기를 사용하여 1.5mm 간격으로 네 점을 금으로 증착시킨 후 동선을 은전극으로 도포하여 연결하였다. 측정 온도는 상온에서 약 10K까지 하였고 MR 효과는 시편에 자장을 걸어 준 상태에서 위와 동일한 방법으로 저항을 측정하였다. 또한, VSM을 이용해 magnetic susceptibility를 100 Gauss의 자장 하에서 측정하였다. 전체적인 실험공정도를 그림 1에 도식적으로 나타내었다.

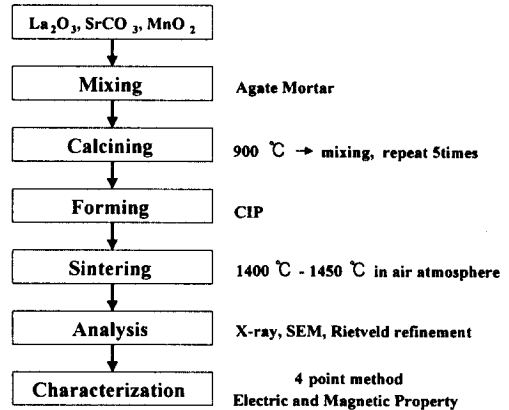


그림 1. 실험 순서도.
Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 $n=2$ 인 조성에서 고상법을 이용하여 단일상의 합성이 가능한 x의 범위를 정하기 위하여 Sr의 치환량을 달리하면서 열처리 조건을 변화시켰다. 실제 $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 상의 합성시 그림 2에서 나타난 것과 같이 n 값에 관계없이 주 피크의 위치가 거의 일치하므로 이들 상이 서로 혼재할 경우 단일상 여부의 판단에 신중을 기하여야 한다. 그림에서 $n=1$ 과 2의 X-선 회절분석 결과는 각각 JCPDS No. 22-1428과 11-663의 결과와 잘 부합되는 것으로 나타났다. 특히 $n=2$ 상에서의 [105], [110] 방향 피크의 상대적 세기가 잘 부합되고 기타 $n=1$ 이나 $n=\infty$ 에서 나타나는 특성피크는 나타나지 않아 단일상을 확인할 수 있었다. 그 결과 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상들에서 단일상이 확인되는 x값의 범위는 $0 \leq x \leq 0.7$ 정도로 나타났다.

그림 3에 $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 상들의 온도에 따른 저항변화 특성을 나타내었다. $n=\infty$ 인 페로브스카이트 구조를 가진 상은 전 온도범위에서 금속전도성을 나타내었다. $n=1$ 인 상은 초기저항이 높을 뿐 아니라 온도가 내려감에 따라 매우 높은 값으로 저항변화를 보여 insulating 특성을 보였다. $n=2$ 인 상에서는 70K에서 resistivity transition을 나타내었다. 그림 4는 $n=2$ 인 상인 $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 대해 각 조성 별로 온도에 따른 저항변화를 나타낸 그림이다.

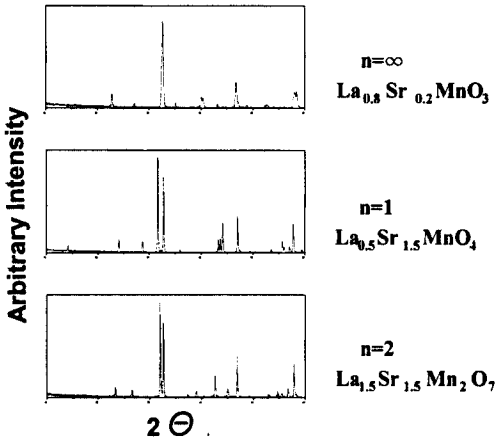


그림 2. $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 상들의 X-선회절 패턴.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ phases.

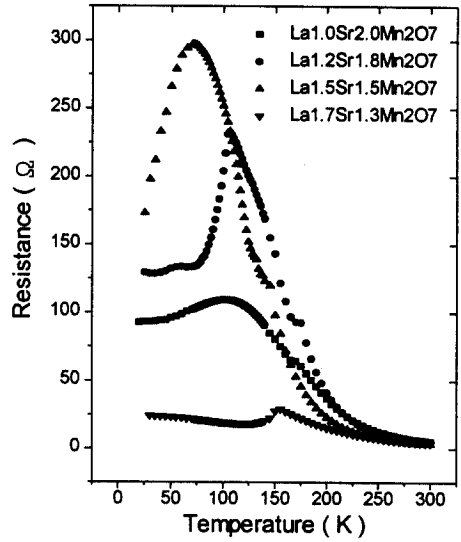


그림 4. $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 온도에 따른 저항변화.

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

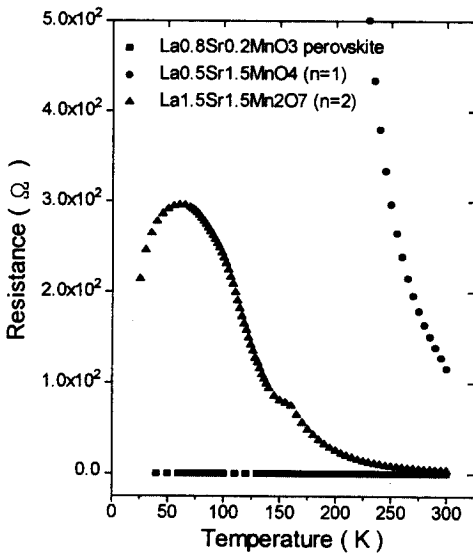


그림 3. $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ 상들의 온도에 따른 저항변화.

Fig. 3. Temperature dependence of resistance of $\text{SrO}(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3)_n$ phases.

Sr의 함량 $x=0.5$ 조성에서는 비교적 resistivity transition이 sharp하고 전이온도는 70 K 정도로 나타났고 $x=0$ 조성에서는 완전한 전이를 나타내었지만 전이온도는 다소 높게 나타났다.

그림 5에는 자기적 특성인 magnetic susceptibility 측정결과를 나타내었다. $x=0.5$ 인 조성의 경우에는 위의 저항변화 결과와 마찬가지로 온도 상승에서 강자성상으로부터 상자성상으로 전이가 일어나는 것을 알 수 있다. $x=0$ 인 조성의 경우에는 전이를 보이지 않고 있는데 이러한 resistivity transition 특성은 상자성에서 강자성상으로 전이와 대단히 밀접한 관련이 있고 전이온도의 변화 등은 조성에 따른 Mn 이온의 mixed valence 상태, 또는 조성에 따른 격자상수, Mn-O의 결합길이 등이 영향을 주는 것으로 일반적으로 알려져있다¹⁵⁾.

본 연구에서 $n=2$ 상의 Rietveld 분석에 의하면 표 1에 나타낸 바와 같이 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상의 경우 격자상수는 $\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 상보다 약간 크게 나타났다. 결합길이는 equatorial layer, Mn-O(3)가 각각 1.937Å으로 같은 값을 보였지만 c-축 방향으로의 결합길이 Mn-O(2)는 1.951Å에서 2.048Å로 크게 증가하였다. 이것은 결국 x의

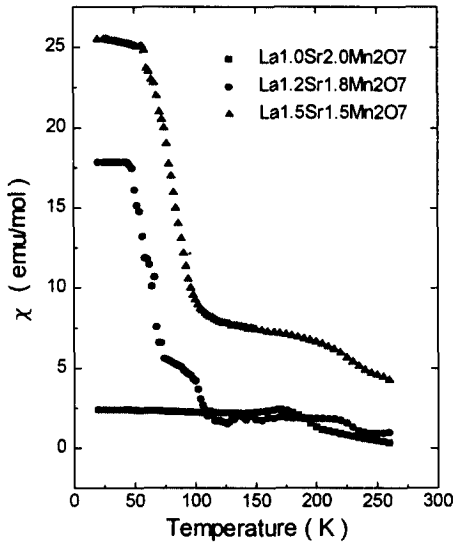


그림 5. $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 온도에 따른 자화율.
 Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phases.

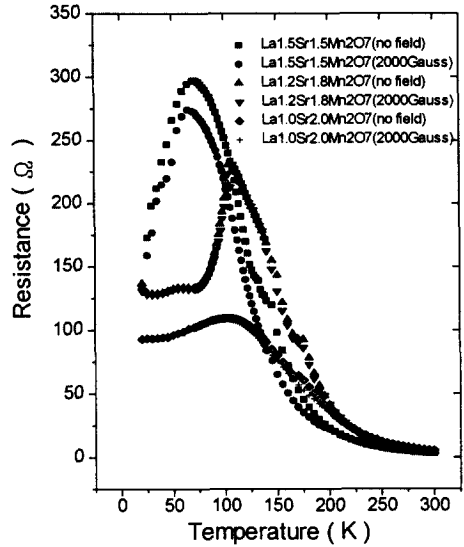


그림 6. 자장에 따른 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 저항변화.
 Fig. 6. Magnetic field dependence of the resistance of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phases.

표 1. $La_{2-x}Sr_{1+x}Mn_2O_7$ 상의 격자상수 및 원자 결합길이.

Table 1. Lattice parameters and bond length of $La_{2-x}Sr_{1+x}Mn_2O_7$ phases.

조 성	격자상수	Mn-O 결합길이(Å)
$La_{1.0}Sr_{2.0}Mn_2O_7$	a=3.870Å, c=19.968Å V= 299.1 c/a=5.16	O1 1.987 *
		O2 1.951 **
		4xO3 1.937***
$La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_2O_7$	a=3.872Å, c=20.115Å V=303.6 c/a=5.19	O1 1.972
		O2 2.048
		4xO3 1.937

* Oxygen in rock salt layer
 ** Oxygen in perovskite layer
 *** Oxygen in equatorial layer

양이 증가함에 따라 MnO_8 팔면체의 찌그러짐 (distortion)이 더욱 심해진 것을 의미하며 자기적인 상전이와 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다. 또한 이것은 Mn^{3+} 의 양이 증가함에 따라 Jahn-Teller distortion 이 증가하며 반강자성을 억제하고 강자성으로의 상전이를 초래한다는 보고와 일치한다¹⁵⁾. 그림 6에는 자장을 걸어주었을 때와 걸어 주지 않았을 때의 저항변화를 온도에 따라 측정함으로써 MR효과를 살펴본 그래프이다.

$La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_2O_7$ 의 조성의 경우 2000 Gauss의 자장을 걸어 주었을 때 전이온도 근처에서 저항이 약 10% 감소하는 것을 볼 수 있었고 다른 조성의 경우는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 자장의 세기가 테슬라 범위로 커진다면 저항 또한 현저히 감소할 것으로 예상되어 CMR 효과를 나타낼 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

1) $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$ 상들을 고상합성법으로 합성하고 $n=2$ 인 상에 대해 결정구조를 Rietveld 방법으로 정밀화하였다.

2) $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 에서 $x=0.5$ 조성의 경우

70K 부근에서 상자성에서 강자성으로 상전이를 일으켰으며, 이때 resistivity transition을 동반하였다.

3) $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 조성의 경우 2000 Gauss 하에서 전이온도 부근에서 약 10%의 MR 비를 보였다.

감사의 글

본 연구는 1997년 교육부 학술연구조성비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

5. 참고문헌

1. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, *Solid State Ionics* 22, 241 (1987).
2. A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammon, *Mater. Res. Bull.* 24, 367 (1989).
3. M. N. Baibich et., al., *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
4. Y. Shimakawa, Y. Kube, and T. Manako, "Giant magnetoresistance in $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ with the pyrochlore structure", *Nature*, 379, 53 (1996).
5. K. M. Satyalakshmi, S. Sundar Manoharan, and M. S. Hegde, V. Prasad and S. V. Subramanyam, "Enhanced magnetoresistance in as-deposited oxygen-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_{3-y}$ thin films", *J. Appl. Phys.*, 78, 6861 (1995).
6. S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.*, 76, 6929 (1994).
7. K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozono, "Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with

- intrinsic antiferromagnetic spin structure", *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1990 (1993).
8. K. Derbyshire, E. Korezynski, *Solid State Technology*, 57-56, Sept. (1995).
9. T. Yotsuya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 L23-L26 (1996).
10. G. C. Xiong, et al., "Giant magneto resistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1427 (1995).
11. H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Battlogg, "Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 ", *Phy. Rev. Lett.*, 75, 914 (1995).
12. T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira, "Interplane Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal", *Science*, 274(6), 1698 (1996).
13. Young, R. A. and Sakthivel, A., "User's Guide to DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns", (1993).
14. Wiles, D. B. and Young, R. A., "A new computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffractions," *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151 (1981).
15. P. D. Bottle, D. E. Cox, and J. F. Vente, "Antiferromagnetism, Ferromagnetism, and Phase Separation in GMR system $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$," *Chem. Mater.* 9, 1042-1049 (1997).