Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 12, No. 11, pp. 1040-1045, 1999.

R-P Phase $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$(Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)의 합성 및 특성연구

논 문
12-11-8

Syntheses and Characteristics of R-P Phase $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

송민석*, 서상일*, 조남희**, 이재열*

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

Abstract

Since the reports of CMR(colossal magnetoresistance) effects in some single crystal R-P phase $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$, considerable researches have been carried out to find optimum composition and to understand the role of dimensionality in the CMR mechanism of these systems. In this study, layered perovskite $Ln_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$(x=0.4, Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, 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 $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ phase. All samples prepared in air were identified as single phases and Jahn-Teller distortions were observed in all samples. Other lanthanide substituted R-P phases for lanthanium showed broad transition at around 70K from paramagnetic to weekly ferromagnetic phase.

Key Words(중요용어) : CMR, R-P Phase, Layered Perovskite, Rietveld method, Magnetic susceptibility

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 multilayer에서 처음 발견된 이 현상은 최근 magnetic sensors, magnetoresistive read heads, magneto-resistive random access memory (MRAM) 등에 널리 이용되고 있다[1]. 최근에는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$계 perovskite에서 대단히 큰 MR 효과가 발견되어 기존의 GMR 특성과 구분하여 CMR(colossal magneto resistance) 특성이라 하고 이를 고밀도의 자기기록 재료에 응용하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있다[2~3]. 그러나, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계에서 CMR 효과를 나타내는데는 테슬라 범위의 큰 자장이 필요하고 임계온도가 너무 낮아 응용되기까지 해결해야 할 많은 과제가 남아있다. 또한 물질 자체에서도 MR 효과에 대한 mechanism이 확립되지 않았고[4~6] 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)[7]상 $SrO(La_{1-x}Sr_xMnO_3)_n$는 절연체로 알려져 있지만 최근 n=2인 단결정 $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ (x=0.4) 상에서 CMR 특성이 보고되어 주목을 받고 있다[2, 8, 9]. 보고에 의하면 이 물질은 임계온도 이상에서는 절연특성을 보이고 임계온도 이하에서는 강자성체로 상전이가 일어나고 금속전도성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이 R-P 상은 종래에 잘 알려져있는 다층 박막으로 적층된 GMR 구조와 유사하게 수많은 MnO_2 강자성층과 SrO 비자성층의 적층으로 이루어진 구조로 볼 수 있어 그 특성이 기대된다. 이 R-P 상은 3차원 net-

* : 영남대학교 재료금속공학부
(경북 경산시 대동 214-1, Fax : 053-811-4133
E-mail : jylee@yu.ac.kr)
** : 인하대학교 무기재료공학과
1999년 8월 7일 접수, 1999년 10월 25일 심사완료

표 2. $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 원자좌표.
Table 2. Atomic position of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phase.

좌표 / 원자	X	Y	Z	Biso
La(Sr)1	0.5000	0.5000	0.0000	1.8626
La(Sr)2	0.5000	0.5000	0.1827	1.8969
Mn	0.0000	0.0000	0.0984	1.1815
O1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
O2	0.0000	0.0000	0.1989	1.0000
O3	0.0000	0.5000	0.0938	1.0000

Ln / Z 좌표	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Ln(Sr)1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ln(Sr)2	0.1830	0.1827	0.1827	0.1833	0.1834
Mn	0.0982	0.0972	0.0971	0.0974	0.0973
O1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O2	0.2034	0.2000	0.2036	0.2044	0.2047
O3	0.1001	0.0980	0.0971	0.1012	0.1021

의미하고 O2는 c축상의 rock salt 층에, O3는 Mn 이온과 같은 ab plane 상에 위치하는 산소이온이다. 기본적으로 모든 R-P 상에서 Mn^{3+}이온의 존재로 말미암아 Janh-Teller distortion이 존재하므로 c축 방향으로의 Mn-O 결합길이가 ab plane 상의 Mn-O 결합길이 보다 큰 것을 알 수 있다. La의 경우 Mn-O1의 길이와 Mn-O2, Mn-O3 길이의 차이가 크지않아 MnO_6 8면체의 찌그러짐이 크지 않은 것을 알 수 있다. 하지만, 다른 조성의 경우 Mn-O1의 길이 보다 Mn-O2의 길이가 더 길어 팔면체가 c 축 방향에서 rock salt 층쪽으로 elongation이 일어난 것을 알 수 있다. 즉 La 이온 외의 다른 란탄족 이온이 치환되었을 때 A site 이온의 크기 차이에 따라 distortion 이 더 커지고 결국 앞에서 언급한 대로 c/a ratio 가 크게 증가하게 된다. 그림 4에 희토류 산화물이 치환된 $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 상의 온도에 따른 전기저항의 특성을 나타내고 $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 상의 특성과 비교하였다. 모든 화합물에서 Mn^{3+}/Mn^{4+}의 비는 같은 값을 가지는 것으로 생각 할 수 있으며 그림에 보인 바대로 상온 저항 값은 모두 수Ω 정도로 낮게 나타났다. La 화합물의 경우 전이온도(Tc) 100K 부근에서 insulator-metallic transition이 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. Nd, Eu, Sm

표 3. $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 상에서의 Mn-O 결합길이.
Table 3. Mn-O bond distance of $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ phases.

Ln	Mn - O1	Mn - O2	Mn - O3
La	1.9886	2.0314	1.9388 × 4
Pr	1.9855	2.1247	1.9091 × 4
Nd	1.9635	2.0762	1.9180 × 4
Sm	1.9698	2.1583	1.9198 × 4
Eu	1.9663	2.1599	1.9091 × 4
Gd	1.9640	2.1683	1.9103 × 4

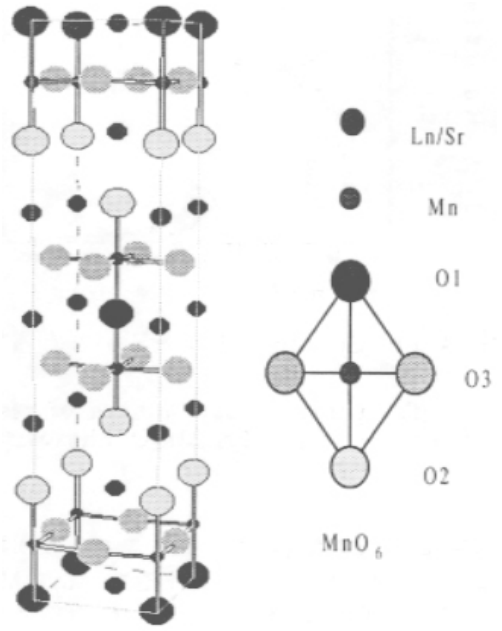

그림 3. $Ln_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ 상의 결정구조 모식도
Fig. 3. Crystal structure of $Ln_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ phase.

화합물도 ~70K 부근에서 전기전도도의 전이를 보이기는 하지만 La 화합물만큼 뚜렷하지 않았으며 Gd의 경우 전이 현상은 나타나지 않고 저항 값이 포화가 되는 것을 볼 수 있다.

이들 물질의 자성특성을 알아보고자 SQUID를 이용하여 1000Gauss의 자장 아래 자화도를 측정하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

La 화합물의 자화도가 다른 이온에 비해 현저하게

크게 나타났으며 전기 저항의 결과에서와 마찬가지로 sharp 한 강자성 - 상자성 전이가 100K에서 뚜렷하게 나타나지만 다른 란탄족 화합물의 경우 대체로 broad 한 전이를 보이고 있다.

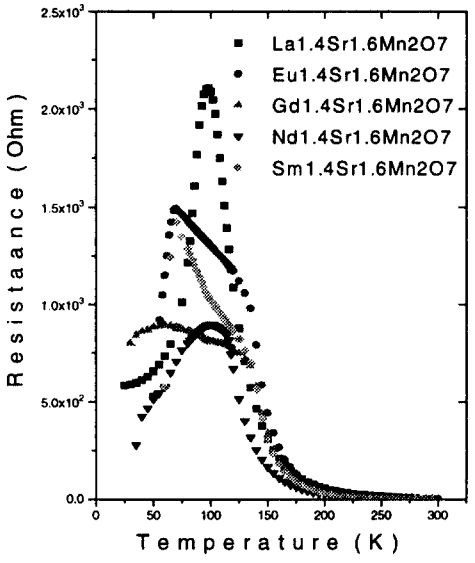

그림 4. $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$상의 온도에 따른 저항변화.

Fig. 4. Temperature dependence of resistance of $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ phases.

이와 같이 La화합물과 다른 란탄족 이온이 치환된 화합물이 기본적으로 결정 구조가 같고 Mn^{3+}/Mn^{4+}의 비가 같음에도 불구하고 다소 상이한 전도 특성이나 자기 특성을 가지는 것은 Jahn-Teller distortion 또는 반경이 다른 란탄족 원소를 첨가함에 따른 Mn-O의 결합 길이 변화 등이 영향을 주는 것으로 생각되지만[17~18] 명확한 설명이 어려운 상태이며 또 다른 가능성으로 La 이외의 다른 란탄족 원소가 치환될 경우 단일상이 아닌 비슷한 격자 크기를 가진 2개 이상의 상으로 구성 되었을 가능성도 있다. 따라서, Mn의 위치에 따른 전기적, 자기적 성질의 변화에 대한 정량적인 해석 및 메카니즘 규명이 해결해야 할 큰 과제로 판단된다.

그림 6에는 자장을 걸어주었을 때와 걸어주지 않았을 때의 전기저항의 변화 즉, MR 효과를 나타낸 그림을 각 이온에 대해 나타내었다. 측정은 모두 1300 gauss의 자장 하에서 행하였다 낮은 자장 하에서도

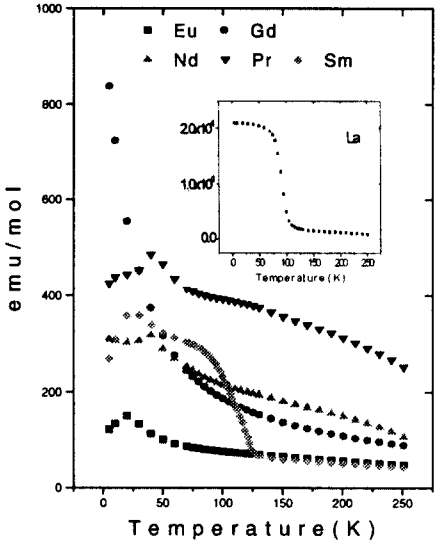

그림 5. $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 상의 온도에 따른 자화율.

Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ phases.

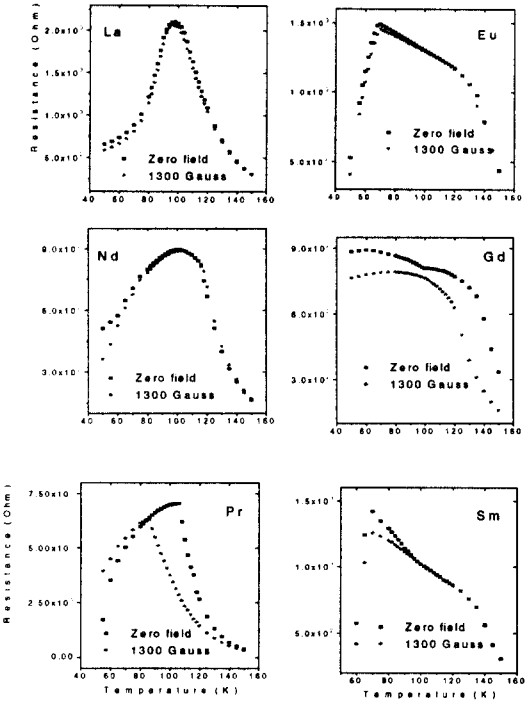

그림 6. 자장에 따른 $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$상의 저항변화.

Fig. 6. Magnetic field dependence of the resistance of $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ phases.

모든 조성들에 대해 MR 값이 약 10% 정도로 나타나 수 테슬라 이상의 큰 자기장이 가해질 경우 CMR 특성을 충분히 나타날 것으로 보인다.

4. 결 론

1) $Ln_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$ (Ln=La, Eu, Gd, Nd, Sm x=0.4) 상들을 고상법으로 합성하고 그들의 결정 구조를 Rietveld 법으로 정밀화하였다.
2) 모든 R-P 상에서 Mn^{3+} 이온의 존재로 Jahn-Teller distortion이 관찰되었고 La 이외의 다른 란탄족 이온이 치환되었을 때 반경 차이에 의한 찌그러짐이 더 커져 c/a ratio가 증가하였다.
3) La 이온을 제외한 다른 $Ln_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 상들은 전기전도도 특성, 상자성 물질에서 강자성 물질로 broad한 상전이를 보여주었으며 낮은 자장 하에서도 MR 효과를 나타내었다.
4) Insulator-metallic transition에 미치는 요인은 여러 가지 기구(조성에 따른 Mn^{3+}/Mn^{4+} 비, 결정상의 격자상수 변화, Mn-O 이온의 결합 길이 변화 등)로 설명 될 수 있으며 구체적인 mechanism 규명이 해결해야 할 과제로 남아있다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 학술진흥재단 학술 연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

(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. Phy. 35 L23-L26(1996).
(5) G. C. Xiong, et al., Appl. Phys. Lett., 66, 1427(1995).
(6) H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Battlogg, Phy. Rev. Lett., 75, 914(1995).
(7) Ruddlesden, S. N., Popper, D. Acta Crystallogr., 11, 541, (1958).
(8) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu M. Tamura, and Y. Tokira, Science, 274(6) 1698(1996).
(9) Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui, Nature(London), 380, 141, (1996).
(10) C. Zener, Phys. Rev. 82, 403, (1951).
(11) P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675, (1955).
(12) P. G. de Gennes, Phys. Rev. 118, 141 (1960).
(13) H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, Jpn, J. Appl. Phys. 2, Lett. 36, L104 (1997).
(14) Despina Louca, G. H. Kwei, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. Lett. 80, 3811(1998).
(15) R. A. Young. J. Appl. Crystallogr. 14, 149 (1981).
(16) J. R. Cavajal, "An Introduction to Full-Prof Program" Version 3.5(1997).
(17) R. G. Radaelli, M. Marazio, H. Y. Hwang, S. W. Cheong, and B. Batlogg, Phys. Rev. B54, 8992(1996).
(18) J. M. D. Teresa, M. R. Ibarra, J. Gareia, J. Blasco, C. Ritter, P. A. Algarabel, C. Marquina, and A. D. Moral, Phys. Rev. Lett. 76, 3392(1996).