

## 전이금속을 치환한 란탄망간산화물계 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$ (TM = Cr, Ti)의 자성 특성 연구

강지훈\*

국민대학교, 나노 전자 물리학과, 서울 성북구 정릉동 861-1, 136-701

전수진 · 박정수 · 이영백

양자 광기능 물성 연구센터 (q-Psi), 한양대학교 물리학과, 서울시 성동구 행당동 17, 133-791

이연승

국립 한밭대학교, 정보통신 공학전공, 대전시 유성구, 덕명동, 산 16-1, 305-709

(2007년 1월 15일 받음, 2007년 2월 13일 최종수정본 받음)

고상 반응법을 써서 전이금속 (Cr, Ti)을 치환한 란탄칼슘망간산화물,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$ 의 자성특성을 연구하였다. 자성 특성은 VSM을 써서 측정하였고, 50 Oe에서 zero field cooling과 field cooling을 하면서, 자화-온도측정을 Cr과 Ti 치환한 경우에 측정하였다.  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02})\text{O}_3$ 는 클러스터 또는 스핀유리와 유사한 거동을 보였으며,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ 에서는 관찰되지 않았다. 큐리온도는 전이금속이 치환된 시편의 경우 란탄칼슘망간산화물  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 의 큐리온도 245.5 K에서 감소한, 235.5 K [ $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02})\text{O}_3$ ], 232.7 K [ $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3$ ]로 모두 감소하였다. 자벽 고정 (domain wall pinning)을 알아보기 위해 온도에 따른 보자력 측정을 하였고, 이 결과를 defect와 자벽 간의 상호작용의 관점으로 해석하였다.

**주제어** : 란탄칼슘망간산화물, 큐리온도, 보자력

### I. 서 론

란탄과 망간을 서로 다른 크기와 원자기를 가진 전이 금속 이온으로 치환하는 하는 것은 양공을 도핑한 란탄망간산화물에 전기적, 자기적 성질을 변화 시킨다. Charge-ordered  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (이하 LCMO)에서 망간을 다른 전이금속으로 치환하는 것은  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 비율을 변화시켜, 자기적 성질과 수송특성의 변화를 준다[1, 2]. 최근에 10% 이하의 Ti 치환한 화합물에서 reentrant spin glass 효과가 관찰되었고, 유사한 현상이 Cr을 치환 한 경우[3]와 Sc이 치환된 경우에서 발견되었다[4].  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 에 첨가된 Ti의 경우 자기 저항 및 비저항 값이 크게 변화함을 관찰되었고, 이를 스핀 클러스터 형성으로 설명하였다[2, 5]. Fe를 치환 한 경우 역시 유사한 거동을 보였다[6]. 이는 치환된 철이 망간과 격자상수 (Fe: 3.859 Å, Mn: 3.857 Å)가 유사하기 때문이다. 망간과 원자번호가 ±1인 두 원소는 철과 크롬인데, 크롬 역시 철과 유사한 거동을 보일 것으로 예상된다. 본 논문에서는 전이금속 Cr과 Ti을 치환한 란탄망간산화물,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$  (TM = Cr, Ti) perovskite의 자성 특성과 보자력의 온도 의존성과 자기적 특성을 연구하였다.

### II. 실험 방법

다결정  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$ (TM = Cr, Ti) perovskite 시편은 전통적인 고상 반응법(solid-state reaction)에 의하여 합성되었다[7].  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  분말을 혼합하고 1000 °C의 온도로 대기 중에서 12시간 동안 열처리 하고 단일 상의 순도를 높이기 위하여 이러한 과정을 3차례 반복하였다. 그리고 molding과정을 위하여 분말을 pellet으로 압착하고, 1350 °C의 온도로 24시간 동안 소결한 후 전기로에서 24시간 동안 노냉 하였다. 합성된 시편의 단일 상 형성은 X 선 회절로 확인하였다. 자성 특성은 VSM(vibrating sample manetometer)을 이용하여 측정하였다. 자기적 성질을 이해하기 위하여 50 Oe의 자기장 하에서 zero field cooling (이하 ZFC) 과 Field cooling(FC)을 수행하여, 자화-온도 곡선을 얻었다.

### III. 실험결과 및 고찰

전이금속을 치환한 charge-ordered 망간산화물계,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$ (TM = Cr, Ti)의 자성 특성은 저 자기장 하에서 자화 값(Magnetization) 측정을 통하여 수행하였다.

Fig. 1은 ZFC와 FC 하에서 자기적 거동을 보인 것이다.

\*Tel: (02) 910-1874, E-mail: spjk@kookmin.ac.kr

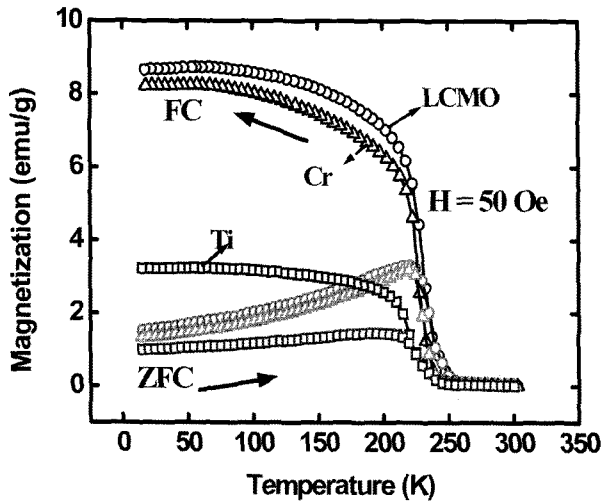


Fig. 1. Magnetization vs Temperature curves in ZFC and FC under 50 Oe.

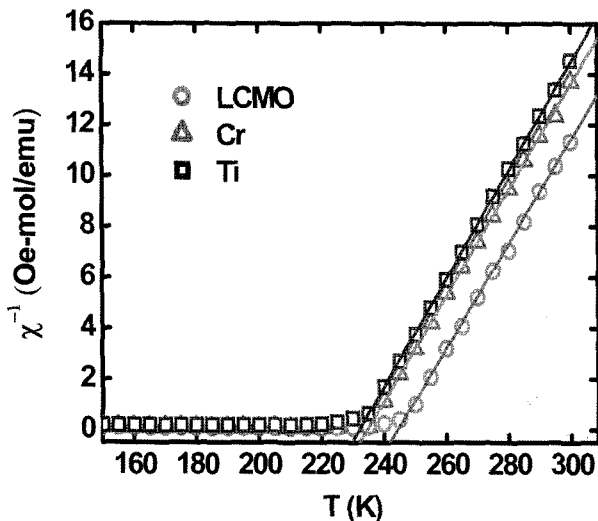


Fig. 2. Inverse magnetic susceptibilities and least-square fits for each sample based on the Curie-Weiss law (solid lines).

이 결과에서 큐리온도를 구하기 위하여, ZFC, FC 곡선에서 paramagnetic-to-ferromagnetic 영역인 고온 영역( $160 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ )에서 Curie-Weiss 법칙의 역 자기장 감수율( $\chi^{-1}$ , Inverse magnetic susceptibility)을 fitting하여, 큐리 상수 및 온도도를 구하였다[8-10]. Fitting 결과는 Fig. 2에 표시되었다. Fig. 2에서 얻어낸 큐리온도 값들은 Cr 치환의 경우 235.5 K, Ti(232.7 K) LCMO(245.4 K) 등으로 얻어졌다. 전이 금속이 치환된 경우는 두 경우 모두 첨가되지 않은 경우에 비하여 큐리 온도가 감소하였음을 알 수 있다. LCMO와 Cr 치환의 경우 Ti과 달리 FC와 ZFC 사이에 자화 값이 크게 감소하여 큰 자기적 비가역성(thermo-magnetic irreversibility)을 보이는데, 이것은 클러스터 또는 스핀유리와 유사한 거동을 보이

고 있다[11-15]. 한 편 Ti의 첨가된 시편에서는 스핀유리 거동이 관찰되지는 않았지만, 온도와 자화 값은 크게 감소하였음을 알 수 있다. LCMO의 경우 Cr 치환과 유사한 자기적 비가역성을 보이는데,  $\text{Mn}^{4+}$ 와  $\text{Cr}^{3+}$ 의 전자구조의 동일성 외에 스핀 클러스터모델에 따른 magnetic inhomogeneity가 존재하는 LCMO 경우와 유사한 거동을 보인다[16].

Fig. 2에서 얻은 큐리 상수들의 값들은 LCMO(4.87), Cr(4.84), Ti(4.78)로 각각 얻어졌다.

얻어진 큐리 상수로부터 얻을 수 있는 유효 상자성 자기 모멘트  $\mu_{\text{eff}}$ (effective paramagnetic moment)는 망간이온의 원자가 및 망간이온의 비율에 대한 정보를 준다[17]. 큐리 상수와  $\mu_{\text{eff}}$ 와 관계는 다음과 같이 쓸 수 있고,

$$C = \frac{2N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (1)$$

식 (1)에서  $N$ 과  $k_B$  각각 Avogadro 수와 볼츠만 상수이다. 또  $\mu_{\text{eff}}$ 의 단위는 Bohr magneton  $\mu_B$ 이다. LCMO 내부에는  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ 의 두 종류의 망간이온이 존재하고, 산소이온을 매개로 한  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ , 이중 교환 작용(double-exchange interaction)이 자기적 물성과 전기적 수송 특성의 상화작용에 영향을 미친다.

전이금속이온으로 망간이온을 치환 할 때, 유효 상자성 자기 모멘트에는 망간과 전이금속의 스핀만 기여한다고 가정하고,  $\text{Cr}^{3+}$  이온이 망간  $\text{Mn}^{3+}$  치환한 한다고 하면,  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Cr}}$ 와 망간이온 간의 자기 모멘트와 치환 이온의 자기 모멘트, 몰 비율과 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\mu_{\text{eff}}^2 = y(1-x)\mu_{\text{Mn}^{3+}}^2 + (1-y)\mu_{\text{Mn}^{4+}}^2 + xy\mu_{\text{Cr}^{3+}}^2 (x = 0.02) \quad (2)$$

식 (2)에서  $x$ 는 Cr의 치환량 이며,  $y$ 는 LCMO에서  $\text{Mn}^{3+}$ 의 비율( $y = 0.5$ )로 전이금속 후에는 다른 값을 가질 것이다. 관련 이온들의 자기 모멘트 값들은 각각  $4.90 \mu_B(\text{Mn}^{3+})$ ,  $3.87 \mu_B(\text{Mn}^{4+})$ ,  $3.87 \mu_B(\text{Cr}^{3+})$ 로 주어진다. 일반적으로 망간이온이 다른 전자구조를 가진 원소들로 치환될 경우 percolation conduction이 끊어지게 되고, 저항과 임계온도의 감소가 자연적인 귀결이 된다[18]. 앞에서 Cr의 두 가지 원자가  $\text{Cr}^{2+}$ 와  $\text{Cr}^{3+}$  중  $\text{Cr}^{3+}$ 가  $\text{Mn}^{3+}$ 를 치환한 경우만 생각하였다[19].

전자구조를 비교 해 볼 때 Cr이 망간이온과 치환할 경우  $\text{Cr}^{3+}$ 의 전자구조와  $\text{Mn}^{4+}$ 의 전자구조 모두  $t_{2g}^3(S = 3/2)$ 로 동일한 전자구조를 가지고 있기 때문이다[18]. 결정화학적 시각으로 각 이온들의 반지름을 생각하면,  $\text{Cr}^{3+}$ 의 반지름은  $0.615 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{3+}(0.645 \text{ \AA})$ ,  $\text{Mn}^{4+}(0.530 \text{ \AA})$ 로  $\text{Cr}^{3+}$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 에 비하여,  $\text{Mn}^{3+}$ 는 거의 비슷한 반지름을 가지고 있어,  $\text{Cr}^{3+}$ 의 형태로 치환하는 것이 정확하다[18].

위의 공식에서 얻은  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02})\text{O}_3$ 의  $\text{Mn}^{3+}$ 의 비

율은  $y=0.5$ 로 LCMO와 차이가 없다. Cr이 망간이온과 치환할 경우  $Cr^{3+}$ 의 전자구조와  $Mn^{4+}$ 의 전자구조 모두  $t_{2g}(S=3/2)$ 로 동일한 구조라는 사실과도 관련이 깊다. 이러한 경향은 망간을 철, 코발트 니켈을 치환한 경우에서도 발견되며, 망간의 가장 인접한 원자는 철의 경우로서 유사한 거동을 보인다. Cr 역시 철과 더불어 유사한 전자구조를 가지고, Fig. 1에서 관찰되는 바와 같이 유사한 거동을 보임을 알 수 있다[19]. 즉 유사한 전자구조 때문에, Cr의 치환 후에도  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  이중 교환 구조가 거의 유지되고 있다고 해석할 수 있다. Fig. 1의 자화-온도 곡선에서 Cr 치환 후에도 큐리온도와 자화 값이 크게 감소하지 않았다는 면에서 확인 할 수 있다.

Ti 치환을 한 경우는 유효 상자성 자기 모멘트의 공식은 Cr의 경우와 달리 적용을 할 수 없다.  $Ti^{4+}$ 로 치환한다고 한다면,  $Ti^{4+}$ 의 경우 Cr과 달리  $d$  orbital에 전자가 없기 때문에 자기 모멘트 값이 영이 되어 실질적으로는 자기 모멘트 기여를 하지 않는다. Ti 치환은 dilution 효과와 망간 이온 간의 이중 교환 작용의 파괴의 두개의 효과를 주는 것으로 알려져 있다[2]. 치환된 Ti은 magnetic inhomogeneities의 역할을 하게 된다. X-ray Absorption Fine structure(XAFS)로 Ti에 의한 Mn-O의 국부 환경 변화에 대한 분석은, 치환된 Ti이 국소 Mn-O 환경을 distort 시키고, cluster-glass 상의 형성을 촉진시킨다고 한다[5]. 이는 Cr에 비하여, 좀 더 이중 교환 작용이 약화되었음을 의미한다. 이는 자화-온도의 결과(Fig. 1)에서 큐리온도의 감소와 자기화 값이 크게 감소한 결과에서 이해 할 수 있다.

온도에 따른 보자력 장의 효과를 측정하여, 자벽 고정효과를 이해 하고자 하였다. ZFC 후 10K-100 K 사이의 온도 범위에서 Hysteresis loop를 측정하였다. 온도가 증가함에 따라 보자력은 일정하게 감소하였다. Magnetic reversal mechanism과 약한 자벽 고정(weak domain wall pinning)은 주로 자벽의 운동에 기인 한다[20, 21]. Gaunt model의 weak domain wall pinning model 에 의하면, 보자력의 온도 의존성은 다음과 같이 주어진다[21].

$$H_c/H_0 = 1 - 25k_b T/31\gamma b^2 \quad (3)$$

여기서,  $H_0$ 는 절대 영도에서 보자력 값이고,  $\gamma$ 는 단위 면적당 자벽의 에너지이다.  $b$ 는 pin interaction의 범위이다.

Fig. 3에 보인 바와 같이 식 (3)으로 fitting을 하면, 보자력의 온도 의존성은 Gaunt model과 잘 맞음을 알 수 있다. fitting에서 얻은 결과는 Cr 치환 시편에서는  $\gamma b^2$ 는  $6.0 \times 10^{-14}$  erg, Ti( $6.2 \times 10^{-14}$  erg), LCMO( $6.3 \times 10^{-14}$  erg)로 주어진다. 두 경우 모두 LCMO보다 자벽과 defect 간의 상호작용이 줄어들었다. 치환된 전이금속들에 의한 상호작용  $\gamma b^2$  감소로 해석 할 수 있다.

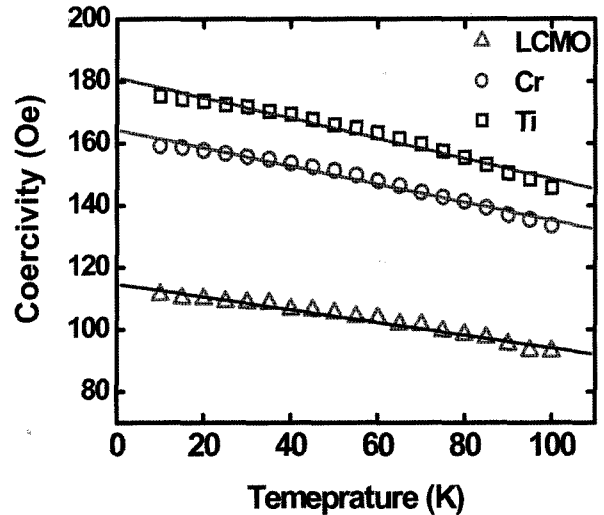


Fig. 3. Temperature dependence on the coercive field. The solid lines are the fits based the Gaunt's formula for  $H_c(T)$ .

#### IV. 결 론

전이금속이 치환된  $La_{0.5}Ca_{0.5}(Mn_{0.98}TM_{0.02})O_3$ 를 연구하였다. Cr의 경우 유사한  $Cr^{3+}$ 로 치환하였고, 망간과 유사한 전자구조 때문에 LCMO와 유사한 자화-온도 곡선을 나타내었고, 이중 교환구조가 여전히 유지되고 있음을 보았다. 반면, Ti 치환의 경우, Cr 치환 보다  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  이중 교환 구조가 많이 줄어들었음을 알았다. 보자력의 온도 의존성은 Gaunt model의 약한 자벽고정(weak domain wall pinning) 메커니즘이 잘 맞음을 알 수 있었고, 치환된 전이금속에 의한 자벽과 defect 간의 상호작용 감소 관점으로 해석하였다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부분은 2006년도 국민대학교 교내 연구비를 지원받아 수행된 연구입니다(강지훈). 본 연구의 일부분은 한양대학교 양자 광기능 물성 연구소(q-Psi) MOST/KOSEF 연구비를 지원 받아 수행된 연구입니다(전수진, 박정수, 이영백).

#### 참고문헌

- [1] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, and J. Gutiérrez, J. M. Barandirán, J. Appl. Phys., **81**, 5767 (1997).
- [2] Y.-H. Liu, B.-X. H., R.-Z. Zhang, X.-B. Yuan, C.-J. Wang, and L.-M. Mei, J. Magn. Magn. Mater., **269**, 398 (2001).
- [3] N. Kallel, G. Dezanneau, J. Dhahri, M. Oumezzine, and H. Vincent, J. Magn. Magn. Mater., **261**, 56 (2003).
- [4] Y. H. Huang, C. S. Liao, Z. M. Wang, X. H. Li, and C. H. Yan, Phys. Rev. B, **65**, 184423 (2002).
- [5] D. Cao, F. Bridges, M. Anderson, A. P. Ramirez, M. Olapinski,

- M. A. Subramanian, C. H. Booth, and G. H. Kwei, *Phys. Rev. B*, **64**, 184409 (2001).
- [6] L. Righi, P. Gorria, M. Insausti, J. Gutiérrez, and J. M. Barandiarán, *J. Appl. Phys.*, **81**, 5767 (1997).
- [7] T. W. Noh, J. H. Jung, H. J. Lee, K. H. Kim, J. Yu, E. J. Choi, and Y. Moritomo, *J. Kor. Phys. Soc.*, **36**, 392 (2000).
- [8] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, IEEE Press, New York (2001), pp. 46-77.
- [9] J. B. Hong, T. Park, and Y. S. Kwon, *J. Korean Phys. Soc.*, **47**, 479 (2005).
- [10] D. J. Fu, J. C. Lee, and T. W. Kang, *J. Korean Phys. Soc.*, **45**, 633 (2004).
- [11] Y. Sun, W. Tong, X. Xu, and Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 643 (2001).
- [12] J. A. Mydosh, *Spin Glass: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London (1993).
- [13] S. M. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anikkumar, and P. A. Joy, *Phys. Rev. B*, **54**, 9267 (1996).
- [14] S. K. Hasanain, W. H. Shah, A. Mumataz, M. Nadeem, and M. J. Akhtar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **271**, 79 (2004).
- [15] A. K. Pradhan, Y. Feng, B. K. Roul, D. R. Sahu, and M. Nuralidhar, *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**, 10323 (2002).
- [16] H. L. Ju and H. Shon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **167**, 200 (1997).
- [17] Y. Shimakawa, T. Numata, and J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.*, **131**, 138 (1997).
- [18] H. Song, W. Kim, S. J. Kwon, and J.-S. Kang, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3398 (2001).
- [19] A. Banerjee, S. Pal, and B. K. Chaudhuri, *J. Chem. Phys.*, **115**, 1550 (2001).
- [20] P. Gaunt, *J. Appl. Phys.*, **55**, 1671 (1984).
- [21] S. H. Huang and T. S. Chin, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4439 (1991).

## Magnetic Properties of Transition Metal Doped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02})\text{O}_3$ (TM = Cr, Ti)

J.-H. Kang\*

*Department of Nano and Electronic Physics, Kookmin University, Seoul 136-791, Korea*

S. J. Jun, J. S. Park, and Y. P. Lee

*Quantum Photonic Science Research Center and Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

Y. S. Lee

*Division of Information Communication and Computer Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-709, Korea*

(Received 15 January 2007, in final form 13 February 2007)

Magnetic properties of transition metal doped  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{TM}_{0.02}\text{O}_3$  (TM = Cr and Ti) are studied. The samples are synthesized by the conventional solid-state method. Using vibrating sample magnetometer magnetization-temperature measurement were carried out with zero field cooling and field cooling at 50 Oe. Cr-doped sample shows cluster or spin glass like behavior while Ti doped does not. Curie temperature obtained were decreased from that of LCMO (245.5 K). Curie temperatures of Cr-doped and Ti-doped samples are 235.5 K and 232.7 K, respectively. The temperature-dependent coercivity  $H_c(T)$  was also measured. The coercive force continuously decreases with the substitution of Cr and Ti, The result can be understood in terms of the interaction between defect and domain wall.

**Keywords** : Lanthanum manganite, Curie temperature, coercivity