

페로브스카이트 LCMO계 세라믹스의 자기적 특성에 관한 연구

한국과학기술연구원 심인보*, 오영제

Study on the magnetic properties of perovskite LCMO ceramics

Korea Institute of Science and Technology I.B. Shim*, Y.J. Oh

1. 서론

초거대자기저항 (colossal magnetoresistance) 현상을 나타내는 페로브스카이트계 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO)는 다양한 전·자기적 특성으로 자기센서, MR헤드 분야 등에 폭넓은 활용 가능성을 갖는 물질로 최근에 자기메카니즘 규명 및 그 제반 특성에 관한 연구가 활발하게 수행되어지고 있다[1,2] LCMO 산화물은 고상반응법에 의한 다결정 벌크형[3]의 제조와 Pulsed laser ablation[4], sputtering, Chemical vapor deposition, MOCVD[5], MBE, Sol-gel방법에 의한 박막형으로 제조될 수 있으나, 여러 가지 제조 방법에 따라 전·자기적 특성이 많은 차이점을 나타내고 있는 것이 극복하여야 할 과제이다. 본 연구에서는 이러한 초거대 자기저항 재료의 제조방법에 따른 자기적 특성의 이해를 목표로 고상반응법과 Sol-gel법을 이용하여 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 계 망간 산화물을 제조하여 자기적 특성에 미치는 여러 가지 제반 변수를 연구하였다.

2. 실험방법

고상반응법에 의한 LCMO 제조를 위해 고순도의 La_2O_3 , $CaCO_3$, MnO_2 를 선정하여 적정 조성으로 칭량한 후 혼합과 분쇄, 건조공정을 거쳐 산소분위기 하에서 $5^\circ C/min$ 의 승온속도 $1100^\circ C$, 12시간 하소하였다. 완전한 단일상 생성을 위하여 2차 혼합과 분쇄, 하소공정을 재차 수행하였으며, 하소가 완료된 분말을 pellet형태로 제조하여 CIP를 이용 25,000cps로 성형하여 시편을 제조하였다. 제조 시편을 산소분위기 하(50cc/min)에서 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450 $^\circ C$ 의 온도범위에서 16시간 소결하여 소결체를 얻었다. 한편 LCMO졸을 제조하기 위하여 출발물질로는 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 와 2-methoxyethanol을 용매로 사용하였다. 제조 졸의 안정성을 위하여 착화제로서 Diethanolamine(DEA)을 사용하였으며, 촉매로서 HNO_3 을 사용하였다. 전구체 졸을 $100^\circ C$ 에서 24시간 건조시킨 후 분쇄하여 원료분말을 제조하였으며, 단일상 생성을 위하여 고상반응법과 같은 방법으로 하소공정을 수행하였으며, 성형된 시편을 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 산소분위기(50cc/min) 하에서 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 $^\circ C$ 에서 16시간 소결하였다. 각 시편은 X-ray 회절기를 이용하여 결정구조분석을 수행하였으며, DT/TGA를 이용하여 열적거동을, VSM를 이용하여 자기적 성질을 측정 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

고상합성법과 졸겔 합성법으로 제조된 각 조성의 LCMO 시편에 대한 측정결과는 다음과 같다.

(1) LCMO젤 분말의 열적 거동은 Fig. 1과 같다.

졸-겔법에 의하여 제조된 LCMO는 $380^\circ C$ 부근부터 결정화가 진행되었으며, LCMO졸 제조시 촉매의 유무에 따라서 겔의 분해온도 변화가 나타났다.

(2) Sol-gel법으로 제조된 분말의 소결온도에 따른 결정구조는 Fig. 2와 같다.

소결온도에 따른 (110) 주피크의 X-ray 측정결과 1400°C 이하의 온도에서는 완전한 페로브스카이트 단일상이 생성되지 않았다.

- (3) Sol-gel법으로 제조된 분말의 소결온도에 따른 자기적 특성은 Fig. 3과 같다. 소결온도의 증가에 따라서 T_c , M_s , M_c 는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

고상반응법과 졸-겔 합성법을 비교하여 초거대 자기저항 현상을 나타내는 LCMO 세라믹스를 제조한 결론은 다음과 같다.

- (1) 졸-겔 합성법은 400°C의 저온에서 페로브스카이트 결정상을 생성할 수 있었다.
- (2) 완전한 페로브스카이트 단일상 생성을 위해서는 적어도 1400°C 이상의 소결온도가 요구되었다.
- (3) 졸-겔법에 의하여 제조된 LCMO 세라믹스는 고상반응법에 의하여 제조된 세라믹스 보다 낮은 T_c , M_s , M_c 를 나타내었다.

5. 참고문헌

- ① C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951).
- ② R. von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331 (1993).
- ③ M. Imura, M. Kawata, T. Tanaka, S. Sugimoto, M. Homma and Okada, *日本應用磁氣學會*, Vol. 19[2], 245-248 (1995).
- ④ S. Jin, M. McCormack and T.H. Tiefel, *J. Appl. Phys.*, 76[10], 6929-6933 (1994).
- ⑤ G. Jeffrey Snyder, Ron Hiskes and Steve DiCarolis et. al., *Physical Review Vol.* 53(21), 14434-14443 (1995).

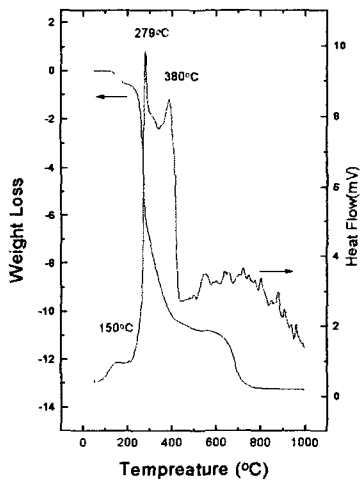


Fig.1 TG-DTA spectra of LCMO xerogel

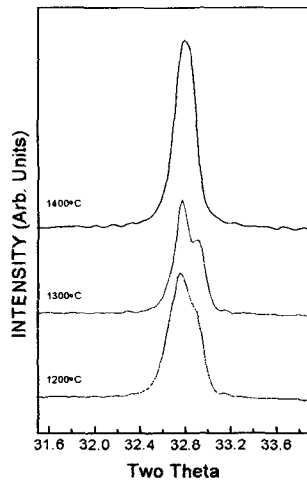


Fig.2 (100) XRD patterns of LCMO as a function of sintering temp.

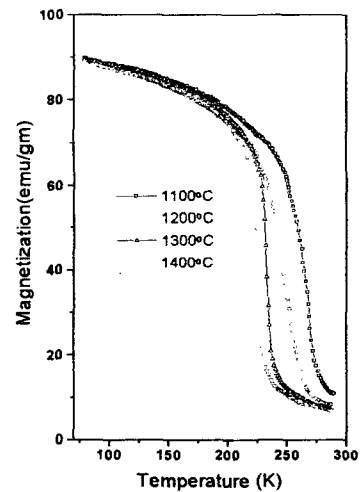


Fig.3 VSM spectra of LCMO powder by Sol-gel method