

CMR sensor 응용을 위한 자발착화 연소합성법(GNP)과 고상반응법에 의한 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 분말의 제조 및 물성에 관한 연구

강영철*, 박성*

(Young-chul Kang, Sung Park)

Studies on the Fabrication and Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ by Glycine-Nitrate Process and Solid State Reaction Method for the CMR sensor

Abstract

금속 다층박막과 미세입상 합금박막에서 발견된 Giant Magnetoresistance(GMR)현상에 고무되어 최근에는 50년대에 밝혀졌던 산화물 자기저항 재료에 관하여 새롭게 연구하고 있으며 perovskite 구조를 가지는 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 박막에서 큰 자기저항을 얻었으며 이를 Colossal Magnetoresistance(CMR)이라 부른다. 본 연구에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 분말을 하소온도를 700-900℃로 변화시킨 고상반응법과 자발착화연소 합성법(Glycine-Nitrate Process)으로 각각 제조하였으며 비교 분석하였다. TG-DTA를 이용하여 불순물과 미반응 물질을 확인하여 적당한 하소온도를 결정하였고 XRD를 이용하여 결정상을 분석하였다. 주사전자현미경(SEM)으로 각각 제조된 분말의 하소후 입자의 크기를 비교하였다. GNP법으로 합성한 경우가 고상반응법을 이용한 경우보다 입자의 크기가 submicron 단위로 미세하고 균질하며 고순도의 perovskite 구조를 갖는 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 분말을 얻을 수 있었다.

Key Words(중요용어) : Giant Magnetoresistance(GMR), perovskite 구조, Colossal Magnetoresistance (CMR), 자발착화 연소합성법(Glycine-Nitrate Process)

1. 서론

MR(magnetoresistance) sensor란 어떤 물질에 전기를 가하면 자기가 유도되고 자기를 가하면 전기가 발생한다는 Maxwell 이론에 기초를 두고 있으며 그 물질에 발생한 미세한 자기장을 저항값으로 읽어내는 소자이다. MR sensor는 사용되는 물질에 따라

크게 반도체 MR sensor와 강자성 MR sensor로 나뉘어진다. 여기서 반도체 MR sensor는 감도는 이상적이지만 소자의 저항값이 작아 실용화 하기 어려운 반면 강자성 MR sensor는 perovskite 구조를 갖는 ceramic의 경우로 저자계 감도에 우수하며 소자의 소형화 및 고저항으로 인해 detect가 용이하다.¹⁻³⁾

최근에 Colossal magnetoresistance(거대 자기 저항)효과를 나타내는 manganese oxide $\text{R}^{3+}_{1-x}\text{A}^{2+}_x\text{MnO}_3$ (여기서 R은 La 또는 희토류 금속, A는 Ca, Sr, Ba, Pb ; $x=0.2-0.4$) 물질을 MR sensor에

* : 명지대학교 세라믹공학과 전자박막실험실
(경기도 용인시 남동 산 38-2 우편번호:449-728)

응용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.⁴⁾

그 중 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 의 구조적인 phase diagram을 Goodenough 가 연구하였다.⁵⁾ 그의 연구에서 Ca 이온이 2가 양이온으로 사용된 이유는 cubic perovskite 구조가 넓은 x의 범위에서 안정하기 때문이다.

종래의 고상반응법으로 다성분계 산화물을 제조하려면 오랜시간의 하소와 소결이 필요하며 그로인해 소비되는 에너지의 양 또한 적지 않다. 그리고 미세한 분말을 얻기 위해선 분쇄의 과정을 거쳐야하며 고순도의 분말을 얻기 어렵다. 반면에 S. Park 등에 의해 연구된 자발착화 연소합성법인 Glycine Nitrate Process(GNP)법을 사용하면 보다 좋은 물성을 가지는 고순도 분말을 얻을 수 있다. Glycine Nitrate Process(GNP)법이란 다성분계로 이루어진 세라믹스 물질을 glycine을 연료로 사용하여 nitrate 기를 가지는 물질을 혼합하여 제조하는 비평형합성법으로서 쉽게 단일상을 얻을 수 있다고 보고하고 있다.⁶⁾ 이 합성법은 Hot plate를 이용해 단지 100℃의 열을 가하여 물질 자체의 발열 반응열을 이용하는 것으로서 공정의 간편성과 경제성 그리고 초미세분말 합성이 가능하여 많은 관심을 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 고상반응법과 Glycine Nitrate Process(GNP)법을 이용하여 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 각각 제조하여 TGA, XRD를 측정하였고, SEM으로 미세구조를 비교하였다. 제조방법에 따른 분말의 물성 및 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 고상반응법으로 제조하기 위해 모든 분말을 순도가 99.9% 이상인 고순도 화학 연구소의 La_2O_3 , Duksan pharmaceutical co. Ltd 의 CaO, Junsei 사의 $MnCO_3$ 를 출발원료로 사용하였으며 가장 좋은 perovskite 구조를 갖는 mole 비를 구하기 위해 $x=0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ 로 변화하여 분말을 제조하였다. 각 조성을 weighing 한 후 혼합하였고 ethyl alcohol을 이용한 습식 분쇄를 ball mill 기에 넣고 24시간 행하였다. 분쇄 후 magnetic bar를 넣고 hot plate 위에서 용액을 회전시키면서 건조하였으며 건조후 270mesh sieve로 체가름 하였다. 적당한 하소온도를 결정하기 위해 Thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 약 25%의 weight loss 가 생기는 700℃를

하소온도로 결정하였다. 각 조성비의 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 를 700℃에서 6시간씩 공기 분위기에서 열처리 한 후 XRD를 찍어 가장 좋은 perovskite 구조를 갖는 mole 비를 선택하였다. 선택된 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 800℃, 900℃에서 각각 6시간씩 공기분위기에서 하소하였다.

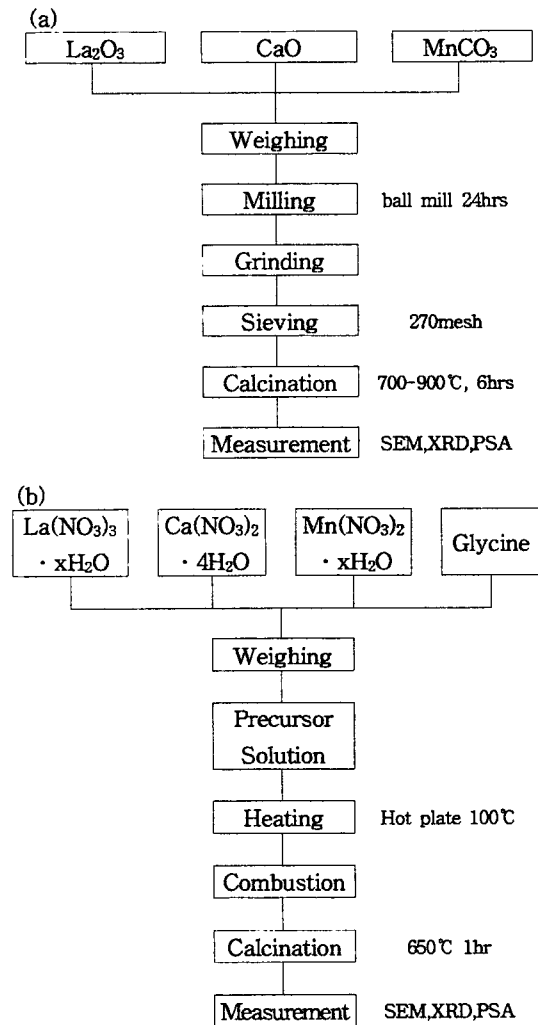


그림 1. 실험의 공정도 (a) 고상반응법, (b)GNP법

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure

(a) Solid state reaction method (b) Glycine Nitrate Process

한편, GNP법에서는 Aldrich 사의 La, Ca, Mn-nitrate를 출발원료로 사용하여 glycine과 함께 증류수에 완전히 용해시킨후 magnetic bar를 넣고 용액을 회전시켜 주었다. 물이 어느정도 증발된 후

magnetic bar를 꺼내고 연료인 glycine이 산화될 때까지 더 가열하여 그 때의 발열 반응열을 이용하여 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 분말을 합성하였다. 분말 합성시 격렬한 합성반응으로 인해 분말이 비산되어 날라감으로 이 미세 분말들을 포집하기 위하여 미세한 철판으로 비산을 차단하였다. GNP법으로 합성된 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 분말도 고상반응법과 마찬가지로 TGA를 측정하여 약 16%의 weight loss가 발생하는 650°C에서 1시간동안 하소하였다.

고상반응법과 GNP법으로 제조된 각 분말의 미세 구조를 알아보기 위해 X-ray diffractometer(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM) 그리고 Particla size analyzer를 측정하였고, 각 합성법으로 제조된 분말들을 서로 비교 분석하였다.

본 실험의 공정도를 그림 1에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 를 고상반응법으로 제조하기 위해 x를 0.5에서 0.2까지 변화시켜서 분말을 혼합하였다.⁷⁾ 대강의 하소 온도를 잡기 위해 La_2O_3 , CaO , MnCO_3 분말을 혼합하여 만든 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 온도에 따른 TGA graph를 그림 2에 나타내었다. (a)는 고상반응법으로 혼합한 분말이고 (b)는 GNP법으로 합성한 분말의 그래프이다. 그림에서 보듯이 고상반응법으로 제조한 분말은 700°C에서 25%의 weight loss가 생기는 것을 알 수 있었다. 따라서 700°C에서 각 mole비의 분쇄된 분말을 6시간씩 하소한후 XRD를 찍어본 결과 x값이 0.3인 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에서 가장 불순물이 적은 것을 알 수 있었다. (그림 3참조)

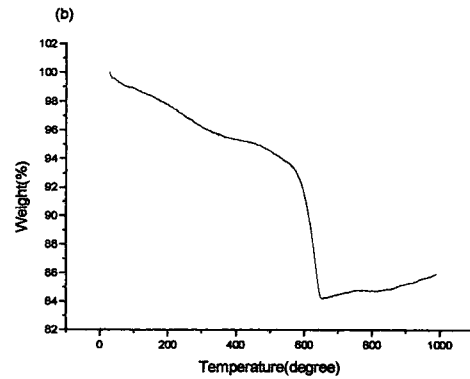
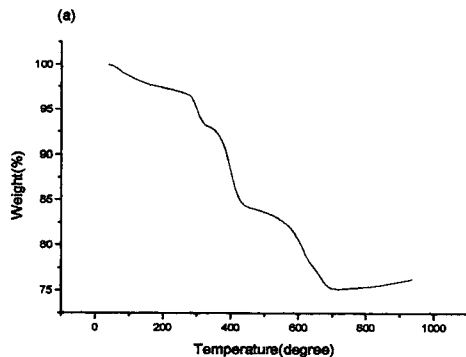


그림 2. (a) 고상반응법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 TGA graph (b) GNP법으로 합성된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 TGA graph

Fig. 2. (a) TGA graph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder in air prepared by Solid State Reaction method (b) TGA graph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder in air prepared by GNP method

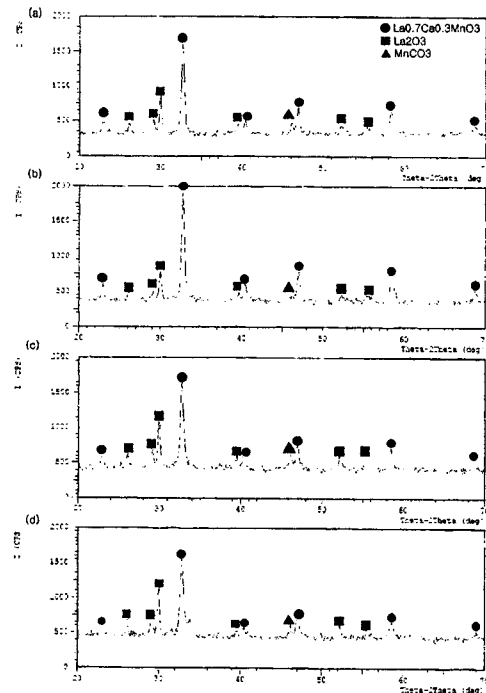


그림 3. 고상반응법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 700°C, 6시간 하소했을 때 각 몰비에 따른 XRD 패턴

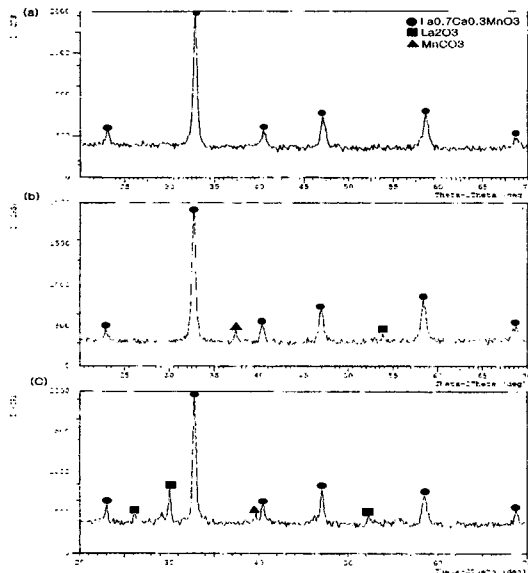
(a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 분말 (b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ 분말
(c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 (d) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 분말

Fig. 3. XRD patterns as a function of each mole weight percents of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by solid state reaction method and calcined at 700°C for 6hrs
 (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ powder (b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ powder
 (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder (d) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 mole 비가 가장 좋은 단일상을 보이지만 아직도 미반응 물질들이 남아 있음을 그림 3을 통해 알 수 있다.

미반응 물질을 날리기 위해 다시 800°C 에서 6시간 하소하였고, 다시 900°C 에서 6시간 하소하여 균질한 단일상을 얻을 수 있었다. (그림 4 참조)

그림 4. 고상반응법으로 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말



의 하소온도에 따른 XRD 패턴

(a) 900°C , 6시간 (b) 800°C , 6시간 (c) 700°C , 6시간

Fig. 4. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by solid state reaction method and calcined at (a) 900°C (b) 800°C (c) 700°C for 6hrs, respectively

여기서 (a)는 900°C 에서 6시간 하소한 것이고, (b)는 800°C 에서 6시간, (c)는 700°C 에서 6시간 하소한 것이다. (c)일때 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 상은 미반응 MnCO_3 와 La_2O_3 와 같이 공존해 있는 것을 알 수가 있다. 하소 온도를 100°C 씩 높여감으로서 미반응 물질의 XRD peak가 사라져 가는 것을 알 수가 있다.

고상반응법의 경우 (a)와 같이 높은 하소 온도에

서 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상이 관찰되는데, 이것은 La, Ca, Mn의 커다란 밀도차로 인해 초기 습식 ball milling 후에도 중력에 의해 균일한 mixing을 기대할 수 없고 더 나아가 단일상인 perovskite 구조를 형성하기 위해 각 양이온이 diffusion 되어 하는데 각각 양이온의 diffusivity 차로 인해 단일상으로 만들기 어려운 것으로 사료된다.

반면에 GNP법으로 합성한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 650°C 에서 1시간 동안 공기 분위기에서 하소하였음에도 그림 5에 나타난 바와 같이 반응후 남아 있는 미반응 탄소 잔유물과 유기물들이 모두 사라졌으며, XRD의 각 peak의 상대 강도 값 또한 고상반응법과 비교해 봤을 때 무척 높다는 것을 알 수 있다. 상대 강도가 높다는 것은 그만큼 결정성이 크다는 것이므로, 여기서 우리는 GNP로 제조한 분말이 고상반응법보다 합성시 에너지가 더 적게 소비되면서도 보다 좋은 결정성을 띠는 분말을 제조 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

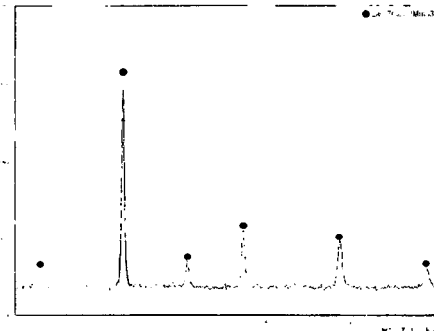


그림 5. GNP법으로 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 650°C 에서 1시간 하소한 후 XRD 패턴

Fig. 5. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by GNP method and calcined at 650°C for 1hr

미세 구조를 분석하기 위해서 각 방법으로 제조한 분말의 SEM 사진을 촬영하였다. 그림 6에 SEM 사진을 나타내었다. 10,000배의 배율로 측정하였는데 (b)는 GNP법으로 하소한 것으로서, 분말의 입자 크기가 훨씬 더 미세하며, 그 크기는 submicron 정도인 것을 알 수 있다. 반면에 (a)에 나와 있는 고상반응법으로 하소한 분말은 습식 볼밀을 24시간이나 거쳤음에도 불구하고 GNP법으로 제조된 것보다 입자의 크기가 수배정도 더 큰 것을 알 수 있다.

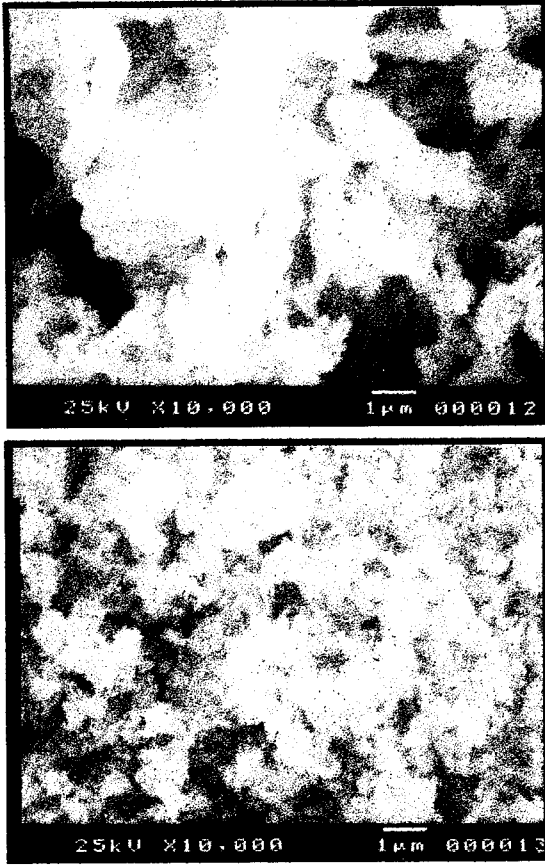


그림 6. (a) 고상반응법과 (b) GNP법으로 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 SEM 사진

Fig. 6. SEM photographs of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by (a) Solid state reaction method and (b) GNP method

4. 결론

고상반응법과 GNP법을 이용하여 CMR sensor에 응용할 수 있는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 제조한 후 그 물성을 비교 및 분석한 결과 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 제조시 종전에 쓰이던 고상반응법으로 900°C 6시간의 하소 온도와 시간이 필요하며, 하루정도의 분쇄시간이 소요 되었다. GNP법과 비교했을 때 입자의 크기는 훨씬 커서 소결시 반응성의 저하가 예상된다.

GNP법으로 제조시에는 낮은 하소온도와 짧은 시간 그리고 공정의 단순화로 보다 많은 시간을 절약할 수 있다. 더불어 비산되어 날라가는 분말을 포집하는 것이므로 SEM 사진에서도 확인하였듯이 아주 미세한 분말을 얻을 수 있었으며, 혼합된 각 물질들

이 반응할 때 결렬하게 반응하면서 약 1500°C까지의 높은 온도를 형성하므로 유기물이나 기타 불순물들의 함량을 줄일수 있다. 따라서 고순도의 미세한 분말을 다성분계 산화물임에도 불구하고 손쉽게 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. Y. H. Li, and K. A. Thomas; J. Mater. Res. vol 13, No 8 (1998)
2. R. Mahesh, et al.; Appl. Phys. Lett vol 68, No 16, 15 (1996)
3. X. L. Wang, et al.; Appl. Phys. Lett. vol 23, No 3. 20 (1998)
4. S. Jin, et al.; Science 264. 413 (1994)
5. G. C. Xiang, et al. ; Appl. Phys. Lett 66 (1995)
6. 박성, et al.; 전기전자재료학회지, Vol 10, No 2, (1997)
7. K. Dorr, et al; Appl. Phys. vol 83. No 11. (1998)