

CMR Sensor 제조를 위한 자발착화 연소합성법(GNP)과 고상반응법으로 제조한 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말의 물성 비교

강영철, 박성
명지대학교 세라믹공학과

Comparison of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ Properties by Glycine Nitrate process and Solid State method for CMR sensor

Young-chul Kang, Sung Park
Department of Ceramics Engineering, Myongji University,

Abstract - 금속 다층박막과 미세입상 합금박막에서 발견된 Giant Magnetoresistance(GMR)현상에 고무되어 최근에는 50년대에 밝혀졌던 산화물 자기저항 재료에 관하여 새롭게 연구하고 있다. Perovskite 구조를 가지는 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 박막에서 큰 자기저항을 얻었으며 이를 Colossal Magnetoresistance (CMR)이라 한다. 본 연구에서는 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 고상반응법과 자발착화연소 합성법(Glycine-Nitrate Process)으로 각각 제조하였으며 비교 분석하였다. TGA를 이용하여 불순물과 미반응 물질을 확인하여 적당한 하소온도를 결정하였고 XRD를 이용하여 결정상을 분석하였다. Dilatometer를 이용해 1400°C까지의 열팽창율을 측정하였다. BET로 비표면적을 비교하였으며, 주사전자현미경(SEM)으로 각각 제조된 분말의 입자상태와 입자성장을 확인하였다. GNP법으로 합성한 경우가 고상반응법을 이용한 경우보다 입자의 크기가 submicron 단위로 미세하고 비표면적도 수배 컸으며, 고순도의 perovskite 구조를 갖는 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 얻을 수 있었다.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 시편의 제조

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 혼합 ball mill을 이용한 습식분쇄를 24시간 행하였다. 분쇄 후 건조하여 270 mesh sieve로 체가름 하였다. 각 조성비의 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 를 700°C에서 12시간씩 공기 분위기에 열처리 한 후 XRD를 찍어 가장 좋은 perovskite 구조를 갖는 mole 비를 선택하였다. 선택된 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 900°C, 1000°C에서 각각 24시간씩 공기분위기에서 하소하였다.

반면 GNP법으로 시편을 제조하기 위해 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 그때의 발열 반응열을 이용하여 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 합성하였다. 분말 합성시 격렬한 합성반응으로 인해 분말이 비산되어 날라감으로 이 미세 분말들을 포집하기 위하여 미세한 철망으로 비산을 차단하였다. 제조된 분말을 650°C에서 1시간동안 하소하였다.

1. 서 론

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 고정항으로 인해 detect가 용이하다.¹⁻³⁾

최근에 Colossal magnetoresistance(거대 자기 저항)효과를 나타내는 manganese oxide $R^{3+1-x}A^{2+}_xMnO_3$ (여기서 R은 La 또는 희토류 금속, A는 Ca, Sr, Ba, Pb ; $x=0.2-0.5$) 물질을 MR sensor에 응용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.⁴⁾ 그중 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 의 구조적인 phase diagram을 Goodenough 가 연구하였다.⁵⁾ 그의 연구에서 Ca 이 2가 양이온으로 사용된 이유는 perovskite 구조가 넓은 x의 범위에서 안정하기 때문이다.

S. Park 등에 의해 연구된 Glycine Nitrate Process(GNP)법은 다성분계로 이루어진 세라믹스 물질을 glycine을 연료로 사용하여 nitrate 기를 가지는 물질을 혼합하여 제조하는 비평형합성법으로서 쉽게 단일상을 얻을 수 있다고 보고하고 있다.⁶⁾ 이에 GNP법으로 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말을 제조하여 그 특성을 분석하였다.

2.1.2 측정

TGA 분석을 통해 하소온도를 결정하였으며, 각 물비로 제조된 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 분말중에 가장 좋은 결정성을 가지는 물비를 결정하기 위해 X-ray diffractometer (XRD)로 회절무늬를 측정하였고, 입자형태는 Scanning Electron Microscope (SEM)를 이용하여 알아보았으며 합성된 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET)방법으로 측정하였다. 그리고 Dilatometer로 열팽창율을 측정하였다.

2.2. 결과 및 고찰

대강의 하소 온도를 잡기 위해 측정한 TGA graph를 그림 1에 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 알수 있었다.

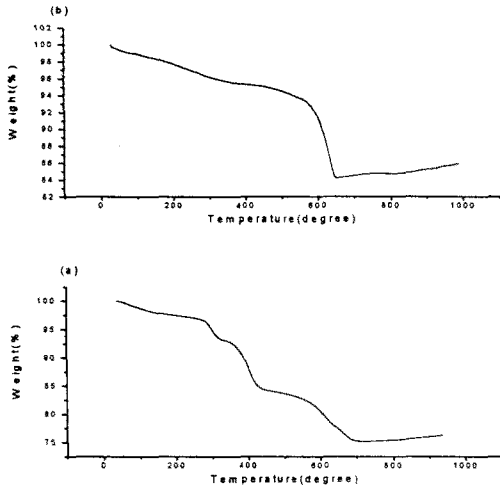


Fig. 1. (a) TGA graph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder in air prepared by Solid State Reaction method
(b) TGA graph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder in air prepared by GNP method

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 를 고상반응법으로 제조하기 위해 $x=0.5-0.2$ 로 변화시켜서 분말을 혼합하였다.⁷⁾ XRD 측정으로 이중 가장 좋은 결정성을 가지는 물질을 선택하였다.(그림 2 참조) 따라서 700°C에서 각 mole비의 분쇄된 분말을 12시간씩 하소한후 XRD를 찍어본 결과 x값이 0.3인 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에서 가장 불순물이 적은 단일상을 얻을 수 있었다.

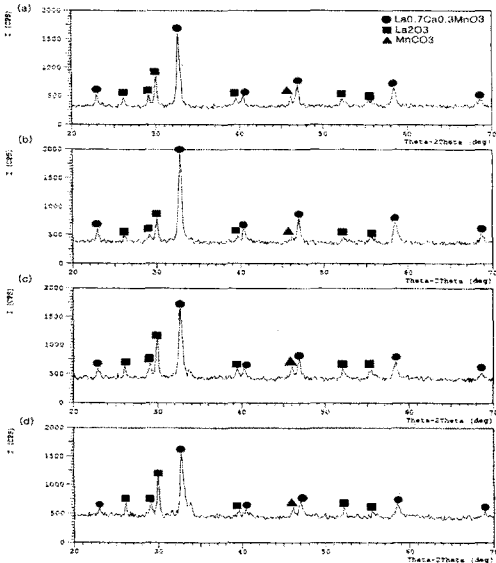


Fig. 2. XRD patterns as a function of each mole weight percents of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ powders prepared by solid state reaction method and calcined at 700°C for 12hrs
(a) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder
(c) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ powder (d) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 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 2

를 통해 알 수 있다.

미반응 물질을 날리기 위해 다시 900°C에서 24시간 하소하였고, 다시 1000°C에서 24시간 하소하여 균질한 단일상을 얻을 수 있었다. (그림 3 참조)

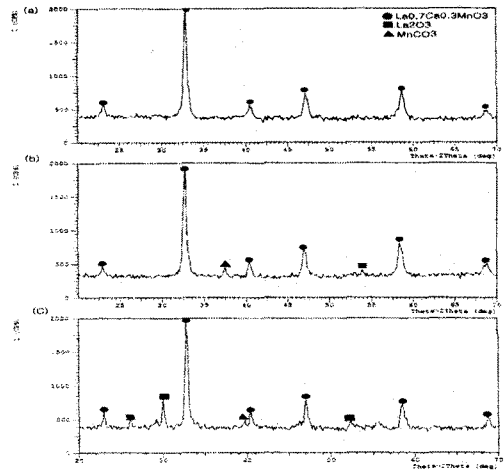


Fig. 3. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by solid state reaction method and calcinated at (a) 1000°C, 24hrs
(b) 900°C, 24hrs (c) 700°C for 12hrs

(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 높여감으로서 미반응 물질의 XRD peak가 사라져 가는 것을 알 수가 있다.

고상반응법의 경우 (a)와 같이 높은 하소 온도에서 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상이 관찰되는데, 아마도 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 되어야 하는데 각각 양이온의 diffusivity 차로 인해 단일상으로 만들기 어려운 것으로 사료된다.

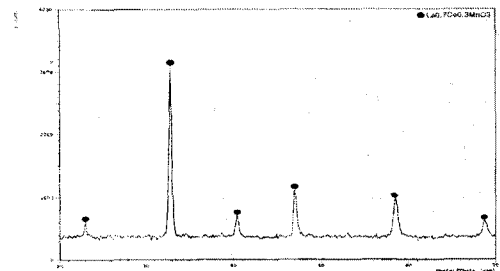


Fig. 4. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by GNP method and calcined at 650°C for 1hr

반면에 GNP법으로 합성한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 650°C에서 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. 상대강도가 높다는 것은 그만큼 결정성이 큰 것이므로, GNP로 제조한 분말이 고상반응법보다 합성시 에너지가 더 적게 소비되면서

도 보다 좋은 결정성을 띠는 분말을 제조 할수 있다는 것을 알수 있다.

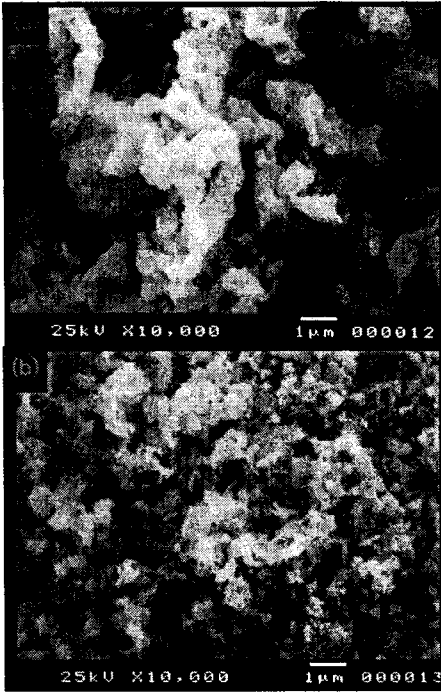


Fig.5. SEM photographs of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ powders prepared by (a) Solid state reaction method and (b) GNP method

미세 구조를 분석하기 위해서 각 방법으로 제조한 분말의 SEM 사진을 촬영하였다. 그림 5에 SEM 사진을 나타내었다. 10,000배의 배율로 측정하였는데 (b)는 GNP법으로 하소된 것으로서, 분말의 입자 크기가 훨씬 더 미세하며, 그 크기는 submicron 정도인 것을 알수 있다. 반면에 (a)에 나와 있는 고상반응법으로 하소된 분말은 습식 불밀을 24시간이나 거쳤음에도 불구하고 GNP법으로 제조된 것보다 입자의 크기가 수배정도 더 큰 것을 알 수 있다.

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ powder	SSR	GNP
Specific Surface Area(m^2/g)	3.48	11.44

Table 1. Results of BET Analysis for $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ powder

표 1은 각 방법으로 제조한 분말의 비표면적을 측정 한 것으로서 GNP법으로 제조한 분말이 훨씬 큰 비표면적을 가지는 것을 알 수 있으며, 보다 큰 소결성을 기대 할 수 있다. Dilatometric 측정을 위해 Bar형 몰드로 몰딩한후 직경 25mm의 시편을 제조하였다. 시편의 균열 및 파손을 막기 위해 몰딩시 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 바인더로 첨가하였다. 제조된 시편에 30/cN의 하중을 준 후 공기분위기에서 10K/min의 승온속도로 1400°C까지 열처리하였다. 그림 6에서 dilatometric measurement의 그래프를 나타내었다. 200°C부근에서의 부피변화는 바인더로 첨가한 PVA의 기화점으로서 생겨난 변화이며, 800°C부근에서 수축이

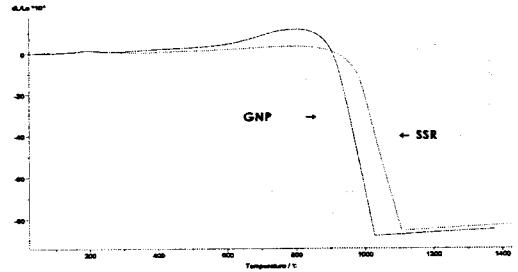


Fig. 6. Thermal Analysis by Dilatometer

시작되는 곡선이 GNP 분말로 제조한 시편의 그래프이고, 1000°C부근에서 수축하기 시작하는 그래프는 SSR(고상반응법)으로 제조된 분말의 시편의 것으로 GNP법으로 제조된 분말이 보다 낮은 온도에서 수축한다는 것을 알수 있다.

3. 결 론

고상반응법과 GNP법을 이용하여 CMR sensor에 응용할 수 있는 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 제조한 후 그 물성을 비교 및 분석한 결과 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말 제조 시 종전에 쓰이던 고상반응법으로 1000°C 24시간의 하소 온도와 시간이 필요하며, 하루정도의 분쇄시간이 소요 되었다. GNP법과 비교했을 때 입자의 크기와 비표면적이 훨씬 컸으며 dilatometer 측정결과로 소결성이 상대적으로 낮은 것을 알수있다.

GNP법으로 제조시에는 낮은 하소온도와 짧은 시간 그리고 공정의 단순화로 보다 많은 시간을 절약할 수 있다. 더불어 비산되어 날아가는 분말을 포집하는 것으로서 SEM 사진에서도 확인하였듯이 아주 미세한 분말을 얻을 수 있었으며, 보다 낮은 온도에서의 소결이 가능함을 알수 있었다. GNP법을 사용하면 소결성이 우수한 고순도의 미세한 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 손쉽게 얻을 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] Y.H.Li, et al. "Transmission electron microscopy and X-ray structural investigation of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films" J. Mater. Res. vol 13. No 8. pp2161-2169. 1998.
- [2] R. Mahesh, et al "Effect of particle size on the giant magnetoresistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ " Appl. Phys. Lett. vol 68. No 16. pp2291-2293. 1996.
- [3] X.L. Wang, et al "Large low-field magnetoresistance over a wide temperature range induced by weak-link grain boundaries in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ " Appl. Phys. Lett. vol 73. No 3. pp396-398. 1998.
- [4] S. Jin. "Colossal Magnetoresistance in Perovskite-like La-Ca-Mn-O" Mat. Trans. JIM vol 137. No 4 pp888-892. 1996.
- [5] J. B. Goodenough, Phys. Rev. vol.106. No. 564. 1955
- [6] 박성 et al. "고효율 고체산화물 연료전지 개발을 위한 자발착화연소 합성법과 고상반응법에 의한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 양극재료 제조 및 물성에 관한 연구" 전기전자재료학회지. vol 10. No. 2. pp141-149. 1997.
- [7] K. Dorr, et al "Magnetoresistance effects of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}$ for below the Curie temperature (M=Ca, Pb)" J. Appl. Phys. vol. 83. No. 11. pp 7079-7081. 1998.