

용액연소법에 의한 CMR 용 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 제조 및 전기·자기적 특성

이강렬·민복기*·박성†

*한국전기연구소 전략기술연구단 신소재응용연구그룹
명지대학교 세라믹화학공학부
(2001년 4월 4일 접수; 2001년 5월 10일 승인)

Powder Preparation and Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ by Solution Combustion Method for CMR Applications

Kang Ryeol Lee, Bok Ki Min* and Sung Park†

*New Materials Application Research Group, KERI, Changwon 641-120, Korea
Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 4, 2001; Accepted May 10, 2001)

초 록

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 용액연소법으로 제조하였으며 분말 특성과 CMR에 응용하기 위해 박막의 전기적, 자기적 특성을 조사하였다. 조성과 구조 특성을 XRD와 SEM으로부터 조사하였으며 분말의 하소온도를 TG 분석으로부터 결정하였다. 또한 소결성은 dilatometer에 의해 조사되었으며 분말 특성은 BET에 의해 조사되었다. 소결성이 우수한 분말을 이용하여 스퍼터 타겟으로 제조하였으며 SiO_2/Si 기판위에 스퍼터링 한 후, 온도에 따른 four point probe 측정으로 막의 MR비를 측정하였다. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)를 이용하여 증착된 막의 온도에 따른 자화율(Magnetization:M)을 측정하였다. 분말 특성으로 평균입자 크기가 sub-micron 이하로 초미세하고 $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 얻을 수 있었으며 고순도의 perovskite 구조를 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 쉽게 얻을 수 있었다. 온도에 따른 저항값의 변화로부터 96 K에서 최고의 MR값을 얻을 수 있었으며, 240 K에서 강자성체로 전이되었다.

ABSTRACT

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders were prepared by solution combustion method and electrical and magnetic properties of its thin films were investigated for colossal magnetoresistance (CMR) applications. Compositional and structural characterization were carried out using X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The calcination temperature of powders was decided from thermogravimetric analysis (TGA). Also sintering characteristics were investigated using a dilatometer and powder characteristics were also investigated by the BET method. Sputter target was made of powders with good sintering characteristics. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films have been deposited by RF magnetron sputter on SiO_2 buffer layered Si substrate directly. Their temperature dependent MR properties and magnetization (M) are briefly observed with four point probe measurement and VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Average particle size was sub-micron and their specific surface area is $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$. It was easy to get perovskite structured high purity $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder. Resistance changes dependent of temperature was investigated with four point probe measurement, the maximum MR ratio was observed at 96 K. Ferromagnetic transition temperature at 240 K. was showed in thermally activated magnetization behaviour.

Key words : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, Colossal magnetoresistance (CMR), MR ratio, Ferromagnetic transition temperature

1. 서 론

일반적으로 도체의 저항은 자장을 가하게 되면 전자의 흐름이 느려져서 증가하게 된다. 그런데, 어떤 재료에서는 반대로 저항이 감소하는 현상을 보여주는데, 이러한 물질들 중에서 자장에 따른 저항의 감소가 1,000% 이상 아주 큰 물

질을 초거대자기저항(colossal magnetoresistance: CMR) 재료라고 한다.¹⁾ 이들 물질에 대한 연구는 이미 1950년대부터 연구되었지만, 그 당시에는 많은 관심을 끌지는 못했다. 그것은 이러한 현상을 응용해서 상용화할 수 있는 분야가 당시만 해도 많지 않았기 때문이다. 이러한 맥락에서 볼 때 CMR 재료에 대한 최근의 열기는 정보산업의 급격한 발전에 따라, 보다 더 감도가 높고 응용의 폭이 넓은 새로운 자성 재료의 개발이 요구되어지는 것과 상통한다고 볼 수

†Corresponding author : spark@mju.ac.kr

있다. 현재 MR head의 재료로 사용되고 있는 금속계 다층막이 줄 수 있는 최대 감도가 수십 % 정도인 점을 감안할 때, 앞으로 기억 소자의 용량이 크게 증가하게 되면 이러한 신호들을 처리할 수 있는 고감도 헤드의 개발이 이와 병행해서 이뤄져야 할 것이다. 따라서, 이러한 한계를 극복할 수 있는 한 대안으로 산화물을 근간으로 하고 있는 CMR 재료가 주목을 받고 있는 것은 자연스런 추이라 볼 수 있다.

이러한 CMR 재료중 지금까지 주로 연구된 CMR 물질은 AMnO₃형의 망간계 산화물로 perovskite 구조를 갖는 것으로서 A 이온의 자리는 망간보다 이온 반경이 큰 La과 같은 3가의 희토류 이온이나 Sr과 같은 2가의 알칼리토금속이 차지한다. 망간은 주위에 6개의 산소로 둘러 쌓인 팔면체 구조를 갖는데, 이러한 결정장 안에서 망간 d 궤도의 에너지 준위는 eg와 t_{2g}로 나뉜다. 그리고, Jahn-Teller 뒤틀림 효과로 망간의 에너지 준위를 더 세분화시킨다. 한편 이 물질은 Hund 결합 에너지가 eg와 t_{2g} 사이의 결정장 에너지보다 크기 때문에 Mn³⁺에 있는 4개의 전자의 스핀은 서로 같은 방향으로 정렬하고 판타늄을 부분적으로 Sr이나 Ca으로 치환하면 나타나는데, Mn³⁺와 Mn⁴⁺의 혼합 전자가 약 3.3 정도일 때 가장 큰 CMR 효과를 얻을 수 있다.^{2,5)} 또한 R_{1-x}A_xMnO₃(여기서 R은 La 또는 희토류 금속, A는 Ca, Sr, Ba, Pb; x=0.2~0.5) 물질에서 R과 A의 종류 및 치환되는 양에 따른 분말 및 박막이 제조되는 등 CMR에 응용하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 그 중 Ca이 2가 양이온으로 사용된 이유로 perovskite 구조가 넓은 x의 범위에서 안정하기 때문에 La_{1-x}Ca_xMnO₃의 구조적인 phase diagram 및 x의 양에 따른 CMR 효과에 대한 연구가 보고되고 있으며^{10,11)} K. Dorr의 연구에서는 X 값이 0.3일 때 가장 좋은 CMR 특성을 나타낸다고 보고하고 있다.¹²⁾

한편 S. Park 등에 의해 연구된 용액연소법은 다성분계로 이루어진 세라믹스 물질을 glycine을 연료로 사용하여 nitrate 기를 가지는 물질을 혼합하여 제조하는 비평형합성법으로서 쉽게 단일상을 얻을 수 있다고 보고하고 있다.¹³⁾ 그러므로 CMR 재료인 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 분말을 용액연소법에 의해 비평형상태에서 합성해 본다는 것은 매우 흥미있는 일이다. 따라서 본 연구에서는 새로운 합성법인 용액연소법을 이용하여 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 분말을 제조한 후 그 분말 특성을 분석하였고 또한 target를 제조하여 박막화하여 전기·자기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 제조 및 측정

용액연소법으로 시편을 제조하기 위해 Aldrich사의 La, Ca, Mn-nitrate를 출발원료로 사용하여 glycine과 함께 증류

수에 완전히 용해시킨 후 magnetic bar를 넣고 용액을 회전시켜 주었다. 물이 어느 정도 증발된 후 magnetic bar를 꺼내고 연료인 glycine이 산화될 때까지 더 가열하여 그때의 발열 반응열을 이용하여 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 분말을 합성하였다. 분말 합성시 격렬한 합성반응으로 인해 분말이 비산되어 날라감으로 이 미세 분말들을 포집하기 위하여 미세한 철망으로 비산을 차단하였다. TGA 분석을 통해 분말의 하소 온도를 650°C에서 1시간으로 결정하였으며, La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 분말의 결정성은 XRD(X-ray diffractometer)로 측정하였고, 입자의 형태와 크기는 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 알아보았으며 합성된 분말의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로 측정하였다. 그리고 dilatometer로 열팽창률을 측정하였다.

Dilatometric 측정을 위해 bar형 몰드로 몰딩한후 직경 25 mm의 시편을 제조하였다. 시편의 균열 및 파손을 막기 위해 몰딩시 PVA(Poly Vinyl Alcohol)를 바인더로 첨가하였다. 제조된 시편에 30/cN의 하중을 준 후 공기분위기에서 10°C/min의 승온속도로 1400°C까지 열처리하여 소결시작 온도와 소결성을 추정할 수 있었다.

2.2. 박막의 제조 및 막의 특성 측정

용액연소법으로 제조된 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 분말 40 g을 2 inch 원형 몰드에 주입한후 일방가압 성형하여 sputter target을 제조하였다. Disk형으로 성형된 분말은 1000~1100°C에서 24시간 소결하였다. 소결체를 1200 mesh SiC paper로 표면 처리하고, 후면에 알루미늄 전극을 silver paste로 부착한 후 건조하여 sputtering용 target으로 사용하였다.

Si 기판의 세척은 RCA 공정에 의해 HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5로 혼합된 용액을 이용해 20분간 ultrasonic 세척을 하였으며, NH₃OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5로 혼합된 용액을 이용해 다시한번 20분간 ultrasonic 세척을 행하였다. 전기적 특성 측정시 Si 기판의 특성이 검출되는 것을 방지하기 위해 기판위에 SiO₂ 산화막을 형성시켰다. 산화막 형성을 위해 Si wafer를 O₂ 20%의 분위기 600°C에서 1시간 열처리하였다. 준비된 target과 Si/SiO₂ 기판을 chamber내의 holder에 각각 장착한 후 RF-magnetron sputter를 이용하여 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 박막을 형성하였다. Plasma 형성시 알곤가스의 주입량은 5SCCM 이었으며, 진공도는 8×10⁻² torr, RF power는 90 W 그리고 증착시간은 1시간으로 고정하였다. 이렇게 제조된 박막은 800°C에서 1시간 후열처리 과정을 통해 안정화시켰다.

제조된 LCMO 박막의 저항값은 50 K부터 상온까지 온도를 변화시키면서 four point probe를 이용하여 측정하였으며, 이를 계산하여 MR비(ΔR/R_H=(R_H-R₀)/R_H)를 구하였다. 박막의 자화율(magnetization:M)은 VSM(vibrating sample magnetometer)을 이용하여 50 K부터 상온까지 측정하였다.

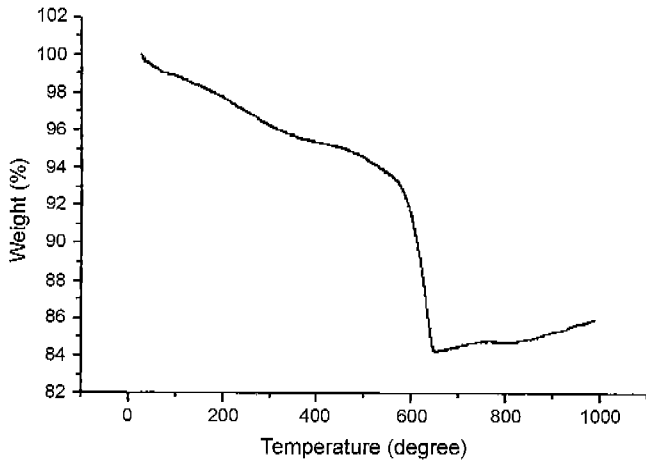


Fig. 1. TGA graph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속질산염을 산화제로 하고 glycine을 연료로 하여 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 제조하였다. 기존의 고상 반응법은 높은 하소온도가 필요하며 소결체 제조시 보다 높은 소결 온도와 긴 시간으로 수행해야 한다. 그러나 용액연소법에서는 산화제와 연료의 산화수를 계산하여 연료가 자발연소에 대한 폭발 정도에 따라 평형상태(산화제와 연료의 비=1), fuel lean 또는 fuel rich로 연료를 첨가하여 산화물 분말을 제조하며 보다 낮은 온도에서 하소를 행하므로써 쉽게 미세하고 순수한 분말을 얻을 수 있었다. 또한 이렇게 제조된 분말을 이용하여 sputtering용 target을 만들기 위해 소결체를 제조한다면 보다 낮은 온도와 짧은 시간에서 매우 치밀한 소결체를 얻을 수 있을 것이라고 생각할 수 있었다.

대강의 하소 온도를 잡기 위해 측정한 TGA graph를 Fig. 1에 나타내었다. 시작원료와 연료를 혼합 용해시키고 증발후 연소 폭발된 as-prepared $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 열중량감소를 측정한 것인데 일반적인 고상법으로 제조한 경우는 700°C 이상까지 25~30%의 weight loss가 생기는 것을 보고되고 있으며,¹⁴⁾ 이는 MnCO_3 에서의 카보네이트와 분말제조 과정상의 유기물들이 증발되면서 생기는 무게 감량일 것이다. 그러나 용액연소법으로 제조된 경우에는 650°C 에서 질량의 감량이 포화상태에 이른 것을 알 수 있으며, 500°C 이상에서 15%의 급격한 무게감량이 발생한 것을 알 수 있다. 이것은 500°C 이전의 온도에서는 연료로 첨가되어 불완전 연소된 glycine이 분해되는 과정에서 잔류된 유기물의 증발 감량에 의한 것이고, 500°C 이상에서의 급격한 온도변화는 착화 역할을 하는 nitrate 물질에 포함되어 있는 NO_3^- 가 용액연소법에 의해 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말이 제조될 때 as-prepared 분말의 표면에 NO_x 형태로 흡착된 가스가 열을 받으므로써 증발되면서 생기는 무게 변화라고 생각된다.

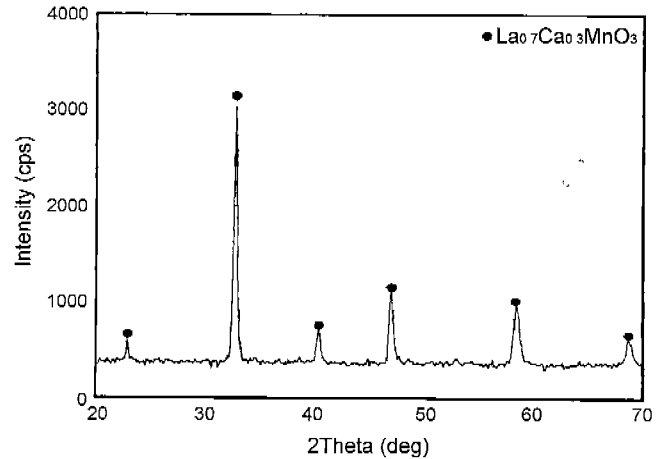


Fig. 2. XRD pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method and calcined at 650°C for 1 h.

다. 따라서 완전한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 얻기 위해서 650°C 를 하소온도로 결정할 수 있었다.

용액연소법으로 합성한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 650°C 에서 1시간 동안 공기 분위기에서 하소하였음에도 Fig. 2에 나타난 바와 같이 쉽게 균질한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상을 얻을 수 있었다. XRD의 각 peak의 intensity 값 또한 기존에 보고된¹⁴⁾ 고상반응법과 비교한 경우 매우 향상된 것을 알 수 있다. 상대강도가 높다는 것은 그만큼 결정성이 큰 것이므로, 용액연소법으로 제조한 분말이 고상반응법보다 합성시 에너지가 더 적게 소비되면서도 보다 좋은 결정성을 띠는 분말을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 용액연소법으로 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 제조시 연료인 glycine이 연소되면서 순간적인 고온(1500°C 이상)이 발생하게 되어, 이 반응열로 인해 분말이 합성되므로 특별히 높은 온도의 하소가 필요치 않은 것으로 사료된다. 그리고 고온에서 합성되므로 미반응 중간생성물이 생기지 않아 혼합물질의 효과적인 합성이 이루어져 peak 강도가 높아진 것을 알 수 있다. 또한 고온에서 짧은 순간에 폭발하면서 합성되므로 폭발력에 의해 입자가 비산되어 갈 정도로 미세한 분말을 얻을 수 있다.

미세 구조를 분석하기 위해서 각 방법으로 제조한 분말의 SEM으로부터 관찰하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 분말의 입자 크기가 훨씬 더 미세하며, 그 크기는 submicron 이하인 것을 알 수 있다. 용액연소법으로 제조된 분말의 경우는 각각의 원자가 이온화된 상태의 투명한 액상이 물의 증발에 따라 gel화 농축된 용액이 연료로 인해 폭발 연소되어진다. 이 때 연료가 연소되어 발열 반응하는 시간은 매우 순간적이다. 따라서 이러한 순간적으로 발생하는 열로 인해 비정질(액상)은 나타나지 않고 분말의 단상 입자에 대한 핵생성은 일어나지만 grain growth가 일어날 정도의 지속적인 발

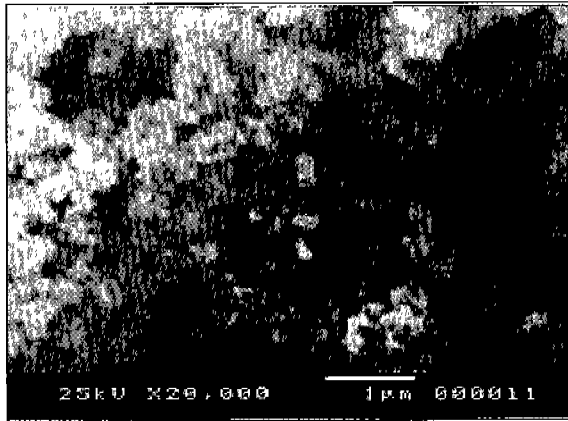


Fig. 3. SEM photograph of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method.

열시간은 매우 짧으며 순간 연소되면서 폭발하므로 초미립화된 것으로 생각된다. 이러한 연소 합성은 입자크기가 작은 결정적인 원인으로 작용하였으며 분말의 비표면적은 $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 값을 얻을 수 있었다. 따라서 Fig. 4의 SEM사진으로 확인했던 것 처럼 grain growth 없이 미분쇄된 구형의 용액연소법으로 제조된 분말에서 보다 우수한 소결성을 기대할 수 있다. 비표면적이 크다는 것은 분말의 반응성의 증대로 이어지고, 이런 큰 반응성은 소결온도를 낮출 것이라 사료된다.

Fig. 4에서 dilatometric measurement의 그래프를 나타내었다. 800°C 정도에서 수축이 시작되었고 900°C 정도 이상에서는 더 이상 수축이 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 기존에 보고된¹⁴⁾ 고상반응법에 의해 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 성형체가 1000°C 부근에서 수축하기 시작하는 것과는 달리 용액연소법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말이 보다 낮은 온도에서 수축한다는 것을 알 수 있다. 이것은 미

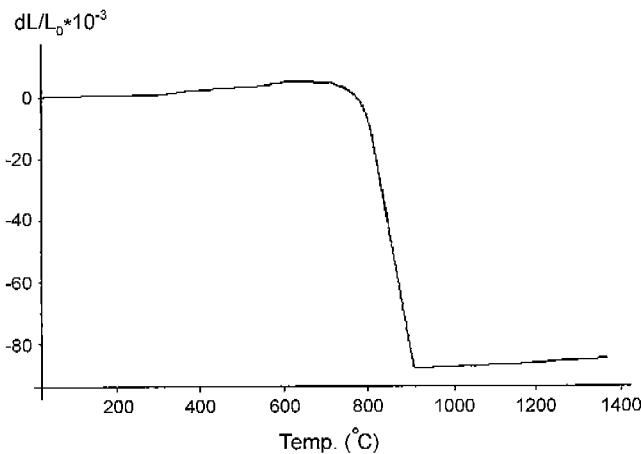


Fig. 4. Thermally activated volume expansion by dilatometer of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method.

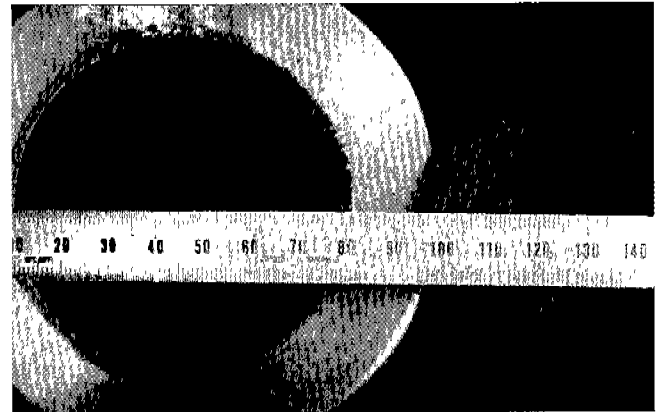


Fig. 5. Target photograph for sputtering made of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method.

세한 입자로 인한 비표면적이 증가함에 따라 분말의 활성도가 향상되어 반응성이 커졌기 때문이라고 생각된다. 결과적으로 용액연소법으로 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 약 200°C 정도 낮은 온도에서 소결이 가능할 것으로 사료된다. 용액연소법으로 제조된 분말의 dilatometer 측정에서 특이한 점은 600°C 에서부터 시작되는 부피팽창인데, 용액연소법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 650°C 1시간이라는 낮은 온도의 하소를 거쳤던 분말이어서 600°C 를 넘어서면서 단위격자의 격자사이가 열에너지에 의해 팽창되면서 발생하는 부피팽창으로 사료된다. 또한 이 10% 정도의 부피팽창이 오히려 급격한 부피수축으로 변화하는데 영향을 주었으며, 이에 따라 소결 가능한 온도도 훨씬 낮아진 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 결과로부터 용액연소법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 이용하여 disk형의 스퍼터링용 target를 제조하였고 Fig. 5에 나타내었다. Target 제조시 소결 온도로는 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 정도에서 수행되었으며, 그 결과 약 30~40%의 소결 수축율을 계산할 수 있었다. 이것은 위에서 기술한 바와 같이 용액연소법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 입자 크기가 매우 미세하여 비표면적의 증대에 따른 분말의 활성도가 높아져 소결성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

이렇게 제조된 target으로 스퍼터를 이용하여 Si 웨이퍼와 SiO_2/Si 기판 및 LaAlO_3 기판 위에 각각 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막을 증착하였으며 RF forward power와 Ar gas 량에 따른 증착속도를 각각 측정하였다. 그리고 RF forward power와 Ar gas 량에 따른 증착속도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. RF forward power의 값에 따른 각 기판에 증착된 막의 두께를 측정한 결과 Si나 SiO_2 가 성막된 Si 기판의 경우보다 LaAlO_3 기판에서 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 막성장속도가 빠른 것을 알 수 있다. 이것은 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와 각 기판과의 격자 상수가 가장 유사한 LaAlO_3 perovskite 구조를 가지는 기판이 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 와의 mismatch가 적어서 다른 기판들 보다 훨씬 막성장속도가 빠른 것으로 생각된다. 박막의

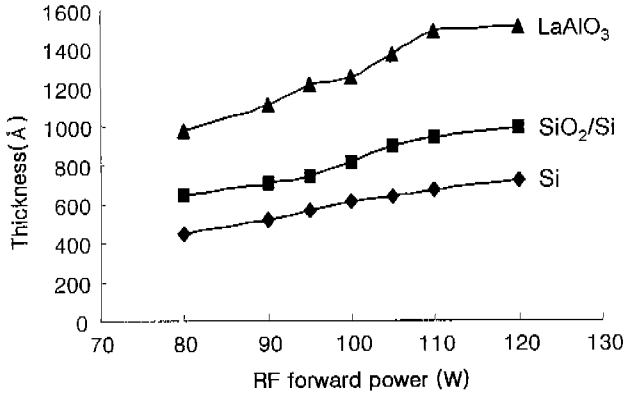


Fig. 6. Dependence of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thickness on RF forward power when using various substrates.

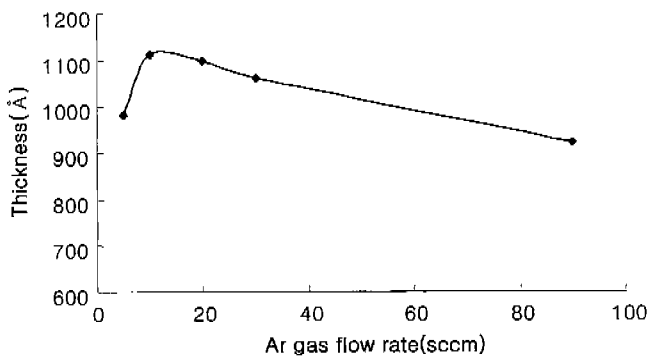


Fig. 7. Dependence of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thickness on Ar gas flow rate.

두께는 Ar gas의 주입량에 따라서도 달라짐을 알 수 있었다. Ar gas가 10 sccm일 때 막의 두께는 가장 양호하였으며 그 이상으로 증가할 경우에는 너무 많은 Ar의 양으로 인해 오히려 스퍼터링된 원자들이 Ar 입자와 충돌하여 증착에 방해가 되어 두께가 더 이상 작은 것으로 사료된다. 막의 두께가 두껍다는 것은 막성장이 빠르다는 것 이외에도 기판과 증착막간의 접합성이 더 우수할 것으로 사료되며 증착막의 두께에 따른 자기적 특성의 변화에도 유연성 있게 실험할 수 있기 때문이다. 그런데 LaAlO_3 기판의 경우 매우 고가이고 기존의 Si-based process line을 이용하기 위해서는 LaAlO_3/Si 기판을 사용하는 것이 상업적으로 더 바람직하다고 생각된다.

한편 SiO_2/Si 기판 위에 증착된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막을 800°C 정도에서 열처리한 후 전기·자기적 성질을 조사하였다. 외부자기장을 가해줄 때와 가해주지 않을 때의 값으로 MR 비를 계산할 수 있으며, MR 비는 $\Delta R/R_H = (R_H - R_0)/R_H$ 로 나타낼 수 있다. Fig. 8에서 four point probe 측정으로 얻은 온도에 따른 저항변화를 나타내었다. Fig. 8(a)의 경우는 자기장을 가해지지 않았을 때의 저항값의 변화이며 Fig. 8(b)의 경우는 12T 자기장을 가했을 때의 저항값

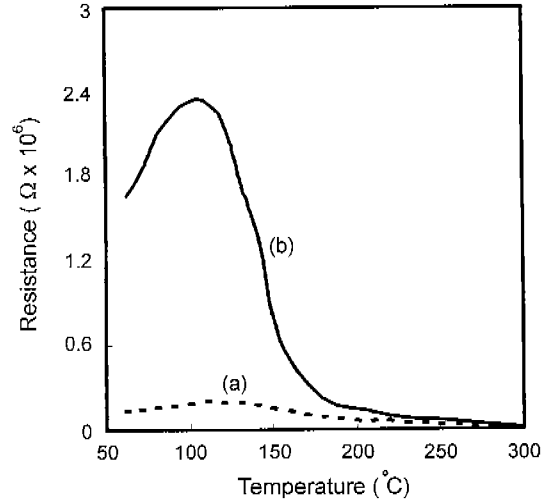


Fig. 8. Dependence of the resistance on temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ multilayers. (a) without applied magnetic field and (b) with applied magnetic field.

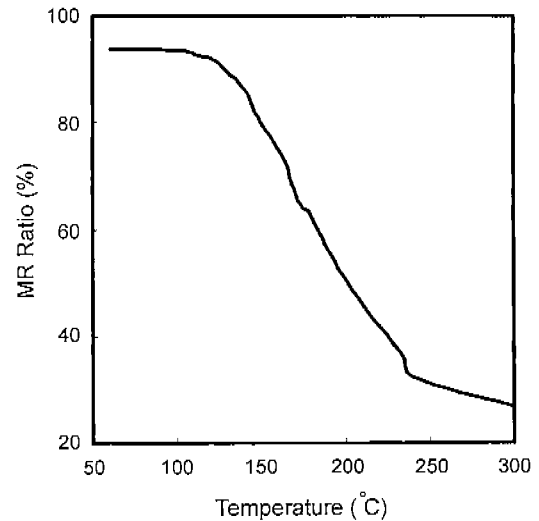


Fig. 9. Dependence of the MR rate on temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ multilayer.

의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 8(b)를 보면 약 104 K에서 resistance 값이 2.18×10^6 으로 최고임을 알 수 있다. 104 K를 기준으로 그 이상의 온도에서는 반도체적인 저항변화를 보이고 그 이하의 온도에서는 금속과 같이 온도에 따라 저항값이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 계산식에 의해 구해진 MR 비를 나타낸 것이다. 계산 결과 최대 MR 값은 97 K에서 96%를 나타내고 있으며, metallic behavior를 보이는 영역인 저온에서 최대점이었으며, 240 K 이상에서는 MR 값이 일정해지고 상온 가까이 갈수록 MR 특성이 현저히 둔화되는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)를 이

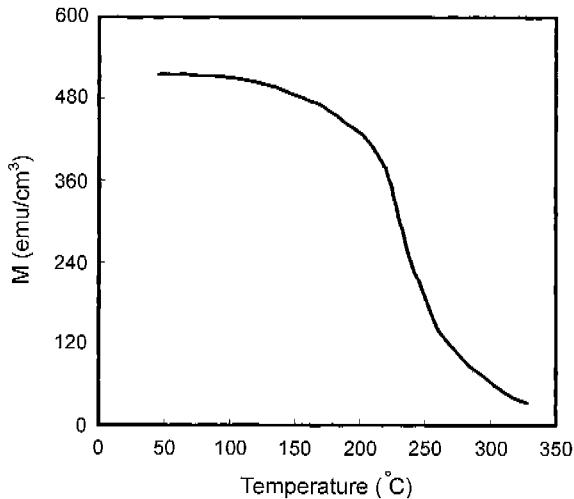


Fig. 10. Dependence of magnetization on temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ multilayer.

용하여 막의 자화율(magnetization)을 측정하는 것으로, 상온에서 저온으로 온도를 내릴수록 상자성체에서 강자성체로 전이되는 것을 확인할 수 있으며, 이 때의 전이온도 T_c (ferromagnetic transition temperature)는 dM/dT 가 최대인 점으로 지정할 수 있는데 여기서는 대략 240 K 정도이다. 50 K에서 $500 \text{ M}(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 이상의 높은 자화율을 보였으며, 상온(300 K)에서는 약 $50 \text{ M}(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 정도의 상자성체임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

용액연소법을 이용하여 CMR에 응용할 수 있는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 제조한 후 그 물성을 분석한 결과 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 평균입자 크기가 sub-micron 이하로 초미세하고 $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 값을 얻을 수 있었으며 고순도의 perovskite 구조를 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 얻을 수 있었다. 또한 dilatometer 측정결과로부터 소결성이 향상된 낮은 온도에서의 소결이 가능함을 알 수 있었다. 이에 따라 용액연소법으로 제조한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 이용해 sputter target을 제조하였을 때 소결체 제조에 이용된 초기입자의 크기가 초미세하기 때문에 소결시 분말의 큰비표면적으로 인한 활성도가 향상되어 우수한 target이 제조할 수 있었다.

한편 성막된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막에서 약 104 K에서 resistance 값이 2.18×10^6 으로 최고임을 알 수 있었다. 104 K를 기준으로 그 이상의 온도에서는 반도체적인 저항변화를 보이고 그 이하의 온도에서는 금속과 같이 온도에 따라 저항값이 증가하고 있는 것을 알 수 있었다. 최대 MR 값은 97 K에서 96%를 나타내었고 metallic behavior를 보이는 영역인 저온에서 최대점이었으며 240 K 이상에서는 MR

값이 일정해지고 상온 가까이 갈수록 MR 특성이 현저히 둔화되는 것을 알 수 있었다.

상온에서 저온으로 온도를 내릴수록 상자성체에서 강자성체로 전이되는 것을 확인할 수 있으며, 이 때의 전이온도 T_c (ferromagnetic transition temperature)는 대략 240 K 정도이다. 50 K에서 $500 \text{ M}(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 이상의 높은 자화율을 보였으며 상온(300 K)에서는 약 $50 \text{ M}(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 정도의 상자성체임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발과제 기능성 정보통신 부품소재 개발 사업비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. N. R. Rao and B. Raveau (Eds.) in *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, World Scientific, Singapore, 1998.
2. S. J, "Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O," *J. of Magnetics*, **2**(1), 28-33 (1997).
3. Y. H. Li, K. A. Thomas, P. S. I. P. N. de Silva, L. F. Cohen, A. Goyal, M. Rajewari, N. D. Mathur, M. G. Blamire, J. E. Evetts, T. Venkatesan and J. L. MacManus-Driscoll, "Transmission Electron Microscopy and X-ray Structural Investigation of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films," *J. Mater. Res.*, **13**(8), 2161-2169 (1998).
4. R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C. N. R. Rao, "Effect of Particle Size on the Giant Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(16), 2291-2293 (1996).
5. X. L. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ionescu and B. Zeimetz, "Large Low-field Magnetoresistance over a Wide Temperature Range Induced by Weak-link Grain Boundaries in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(3), 396-398 (1998).
6. J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, S. S. P. Parkin and G. Xiac, "Transport and Magnetic Properties of in Situ Grown Thin-film La-Y-Ca-Mn-O," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(18), 2726-2723 (1995).
7. R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri and C. N. R. Rao, "Effect of the Internal Pressure due to the A-site Cations on the Giant Magnetoresistance and Related Properties of Doped Rare Earth Manganates, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln=La, Nd, Gd, Y; A=Ca, Sr, Ba, Pb)," *J. Solid State Chem.*, **120**, 204-208 (1995).
8. R. Shreekala, M. Rajeswari and K. Ghosh, "Effect of Crystallinity on the Magnetoresistance in Perovskite Manganese Oxide Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 282-284 (1997).
9. L. Ranno, A. Llobet, M. B. Hunt and J. Pierre, "Influence of Substrate Temperature on Magnetotransport Properties of Thin Films of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$," *Appl. Surf. Sci.*, **138-139**, 228-232 (1999).

10. A. P. Ramirez, P. Schiffer, S-W. Cheong, C. H. Chen, W. Bao, T. T. M. Palstra, P. L. Gammel, D. J. Bishop and B. Zegarski, "Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. Lett.*, **76**(17), 3188-3191 (1996).
11. S. Jin. "Colossal Magnetoresistance in Perovskite-like La-Ca-Mn-O," *Mat. Trans. JIM*, **137**(4), 888-892 (1996).
12. K. Dorr, K. H. Muller, E. S. Vlahov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, A. Handstein, B. Holzappel and L. Schultz, "Magnetoresistance Effects of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ for Below the Curie Temperature ($M=\text{Ca, Pb}$)," *J. Appl. Phys.*, **83**(11), 7079-7081 (1998).
13. 신응선, 박인식, 김선제, 박성, "고효율 고체산화물 연료전지 개발을 위한 자발착화연소 합성법과 고상반응법에 의한 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 양극 재료 제조 및 물성에 관한 연구," 한국전기전자재료학회지, **10**(2), 141-149 (1997).
14. 이강렬, 송재성, 박성, "용액연소법과 고상반응법으로 제조된 CMR용 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 특성," 한국세라믹학회지, **38**(5), 461-465 (2001).