

Sol-gel 법에 의한 LSMO Granular 박막에서의 촉매의 영향

국민대학교 심인보, 안근영*, 조영석, 윤성로, 김철성

Effect of Catalysts in Sol-Gel Derived LSMO Granular Thin Films

Kookmin Univ. In-Bo Shim, Geun Young Ahn*, Young Suk Cho, Sung Ro Yoon, Chul Sung Kim

1. 서 론

현재 초거대 자기저항(colossal magnetoresistance;CMR) 현상에 대한 많은 연구[1]에도 불구하고 응용상의 관점에서 망간 산화물에서 CMR 현상이 나타나는 온도가 지나치게 낮거나, 실온에서 미미하게 나타난다는 점, 또한 큰 외부자장을 인가하여야만 CMR 현상이 발현되고 있는 점이 극복하여야 할 가장 큰 문제점이다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 하나의 방법으로 제시되고 있는 것이 망간 산화물의 tunneling magnetoresistance(TMR) 재료로의 적용에 관한 연구이다. 망간 산화물에서의 TMR 효과에 대한 연구는 낮은 외부 인가자장 하에서 CMR 현상을 발현하고자 하는 것으로 강자성 터널 접합에서와 같은 다층(multilayer) 박막화 연구와 in-plane 입상(granular) 박막화 연구로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 입상구조에 해당하는 페로스카이트 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) CMR 재료를 열 산화 실리콘(Si) 기판상에 water-based 졸-겔법을 이용하여 mono-layer의 LSMO 박막을 제조하기 위한 stock solution 제조시 유기첨가제, 특히 촉매에 따른 저 자기장 영역에서의 tunnel/or scattering MR 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

LSMO 박막 제조용 stock solution은 acetic acid, ethanol 및 distilled water를 용매로 하고 HCl 산성 촉매와 NH_4OH 염기성 촉매를 전체 금속염에 대하여 각각 0.1 및 0.2 mole로 첨가하여 최종적으로 0.2 몰농도의 LSMO 코팅용 stock solution을 제조하였다. LSMO 박막화를 위하여 열산화 Si(100) 기판상에 4000 rpm, 30초간 스프인코팅 하여 1500 Å 두께의 박막을 제조하였다. 박막의 결정생성 분석은 Phillip's사의 X'pert-MPD 회절분석기를, 입도(grain size), 입도분포 및 표면 거칠기와 같은 in-plane 및 cross-sectional 미세구조는 FE-SEM 및 AFM을 이용하여 관찰하였다. LSMO 박막의 자성특성은 진동 시료형 자력계를 이용하여 외부자장을 500 Oe까지 인가한 상태에서 상온에서의 자기이력곡선을 통해 측정하였으며, 터널자기저항 변화비는 4단자법 자기저항 측정장비를 이용하여 상온에서 측정하였다. 이때 외부 인가자장은 120 Oe 였으며, 박막의 표면과 전류방향에 대하여 수평으로 인가하였다. 한편 LSMO 박막의 자기저항 특성에 미치는 grain 및 grain boundary 영향을 고찰하기 위하여 impedance analyzer

를 이용하여 각각의 고유저항을 측정 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

XRD 분석 결과 400 °C 이상의 온도에서 순수한 페로스카이트 결정상이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이때 격자 상수는 $a_0=3.88 \text{ \AA}$ 이었으며, 첨가되어지는 촉매량에 따른 변화는 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 850 °C, 공기중에서 열처리한 박막의 미세구조 측정 결과 HCl 산성 촉매의 첨가량이 증가할수록 LSMO 입자크기(약 340 Å)가 감소함을 알 수 있었으며, NH₄OH 염기성 촉매의 첨가량이 증가할수록 LSMO 입자크기의 증가(약 610 Å)와 아울러 전체적으로 불균일한 형상의 미세구조가 나타남을 알 수 있었다. 이는 산성 촉매의 첨가시 LSMO stock solution의 망목구조가 염기성 촉매의 첨가시 보다 치밀하게 형성되어진 결과로 설명할 수 있으며, 저 자기장 영역에서의 자기저항 변화율이 grain boundary의 특성 변화에 밀접한 관계를 가지고 있으므로, 이러한 촉매의 영향이 최종적으로 자기저항 변화에 영향을 미치리라 예상할 수 있다. LSMO solution의 TG-DTA 열적거동 측정 결과 산성 촉매인 경우 유기물의 분해 온도 및 결정생성 온도가 약간 증가되어짐을 알 수 있으며, 이러한 결과는 미세구조 특성의 변화를 뒷받침하고 있다.

촉매의 종류 및 첨가량에 따른 상온, 저 자기장 영역(120 Oe)에서의 자기저항 변화비 측정 결과 산성 촉매 사용시 첨가량의 증가에 따라 0.33 %(0.1mole HCL)에서 0.45 %(0.2mole HCl)로 증가함을 알 수 있었으며, 반면에 염기성 촉매 사용시 0.3%(0.1 mole NH₄OH)에서 0.2%(0.21 mole NH₄OH)로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 산성 촉매 사용시 첨가량의 증가에 따른 LSMO grain 및 grain boundary 증가에 의하여 전도전자(conduction electron)가 하나의 LSMO grain에서 이웃한 grain으로 전자의 tunneling/or scattering의 증가에 의한 결과라는 현재까지의 연구보고[2]와 일치하는 결과임을 알 수 있었다. 이러한 grain boundary의 특성 변화에 의한 자기저항 증가요인의 해석을 위하여 촉매에 따른 impedance 측정 결과 산성 촉매의 경우 염기성 촉매를 사용한 경우 보다 grain의 저항은 거의 유사한 값을 나타내고 있지만 grain boundary의 전기저항이 크게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 산성 촉매의 사용시 증가되어지는 저 자기장 영역에서의 자기저항 변화율의 증가는 촉매의 작용에 의한 LSMO 박막의 미세구조 변화에 의한 grain boundary 특성 변화가 주된 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] S. Jin, H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnachi, R. Ramesh, and L. H. Chen, Science, 264, 413 (1994).
- [2] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev., 77(10), 204 (1996).