

용액연소법과 고상반응법으로 제조된 CMR용 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 특성

이강렬 · 송재성* · 박 성†

*한국전기연구소 전략기술연구단 신소재응용연구그룹

†명지대학교 무기재료공학과

(2001년 4월 7일 접수; 2001년 5월 14일 승인)

Characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Powders Prepared by Solution Combustion Method and Solid State Reaction Method for CMR Applications

Kang Ryeol Lee, Jae Sung Song* 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 7, 2001; Accepted May 14, 2001)

초 록

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 공기중에서 하소온도와 시간의 변화에 따라 각각 용액연소법과 고상반응법을 이용하여 제조되었다. 조성 및 구조 특성을 XRD와 SEM으로부터 조사하였으며 소결성은 dilatometer에 의해 조사되었다. 또한 분말 특성은 BET에 의해 조사되었고 분말의 하소온도는 TG 분석으로부터 결정되었다. 하소온도 및 시간이 증가함에 따라 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 상의 XRD peak가 증가하였는데, 고상반응법을 이용한 경우 1000°C 에서 24시간 동안 하소해서야 겨우 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 단상을 얻을 수 있었으나 용액연소법을 이용한 경우, 650°C 에서 30분 동안 하소함으로써 submicron 입자크기를 갖는 단상이면서 초미세한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 쉽게 얻을 수 있었다. 또한 용액연소법에 의해 제조된 다결정인 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말은 $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 매우 큰 비표면적을 얻을 수 있었다. 이 값은 고상반응법에 의해 제조된 분말의 비표면적 보다 매우 컸으며 이와 같은 사실로 인해 용액연소법에 의해 제조된 분말의 소결온도를 낮출 수 있었다.

ABSTRACT

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders were prepared by both solution combustion method and solid state reaction method with various calcination temperature and time in air. Compositional and Structural characterization were carried out using X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Sintering characteristics were investigated using a dilatometer. Powder characteristics were also investigated by the BET method. And the calcination temperature of powders was decided from thermogravimetric analysis (TGA). As the calcination period increased, the peaks of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ phase increased on XRD data. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ single phase was obtained at 1000°C for 24 hrs in solid state reaction method. However, in the solution combustion method, it was easy to get single and ultra-fine $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder with submicron particle size at 650°C for 30 min. Also polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder by solution combustion method with specific surface area of $49.44 \text{ m}^2/\text{g}$ were obtained. This value of powder by solution combustion method is larger than that of powder by solid state reaction method. Because of this fact, the sintering temperature of powder by solution combustion method can be decreased.

Key words : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, Solution combustion method, Solid state reaction method, Submicron particle size

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 물질을 초거대자기저항(colossal magnetoresistance; CMR) 재

료라고 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 있다. 현재 MR head의 재료로 사용되고 있는 금속계 다층막이 줄 수 있는 최대 감도가 수십 % 정도인 점을 감안할

†Corresponding author : spark@mju.ac.kr

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 $AMnO_3$ 형의 망간계 산화물로 Perovskite 구조를 갖는 것으로서 A 이온의 자리는 망간보다 이온 반경이 큰 란탄늄(La)과 같은 3가의 희토류 이온이나 스트론튬(Sr)과 같은 2가의 알칼리토금속이 차지한다. 망간은 주위에 6개의 산소로 둘러 쌓인 팔면체 구조를 갖는데, 이러한 결정장 안에서 망간 d 궤도의 에너지 준위는 e_g 와 t_{2g} 로 나뉜다. 그리고, Jahn-Teller 뒤틀림 효과로 망간의 에너지 준위를 더 세분화시킨다. 한편 이 물질은 Hund 결합 에너지가 e_g 와 t_{2g} 사이의 결정장 에너지보다 크기 때문에 Mn^{3+} 에 있는 4개의 전자의 스핀은 서로 같은 방향으로 정렬하고 란탄늄을 부분적으로 스트론튬이나 칼슘으로 치환하면 나타나는데, Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 혼합 전자가 약 3.3 정도일 때 가장 큰 CMR 효과를 얻을 수 있다.²⁻⁵⁾ 또한 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (여기서 R은 La 또는 희토류 금속, A는 Ca, Sr, Ba, Pb; $x=0.2\sim0.5$) 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 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 의 구조적인 phase diagram 및 x의 양에 따른 CMR 효과에 대한 연구가 보고되고 있으며¹⁰⁻¹¹⁾ K. Dorr의 연구에서는 X 값이 0.3일 때 가장 좋은 CMR 특성을 나타낸다고 보고하고 있다.¹²⁾

한편 S. Park 등에 의해 연구된 용액연소법(solution combustion method: SCM)는 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 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 용액연소법에 의해 비평형상태에서 합성해 본다는 것은 매우 흥미있는 일이다. 따라서 본 연구에서는 전통적인 고상반응법과 새로운 합성법인 용액연소법을 이용하여 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 제조한 후 각각의 분말 특성을 비교 분석하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

CMR 재료로 이용되는 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 제조하기 위해 일반적인 제조 방법인 고상반응법과 본 연구에서 시도한 용액연소법을 이용하였다. 우선 고상반응법에서는 모든 분말의 순도가 99.9% 이상인 고순도 화학 연구소의 La_2O_3 와 덕산화학공업(주)의 CaO 및 Junsei사의 $MnCO_3$ 를 시작 원료로 사용하였다. 원하는 조성을 weighing 한 후 혼합과

분쇄는 에탄올을 이용하여 24시간 동안 습식 분쇄를 행하였고 270 mesh의 sieve를 통과 시켰다. 대강의 하소온도는 thermogravimetric analyzer를 이용하여 승온 속도를 $20^\circ C/min$ 하여 알아보았으며 단일상을 얻기 위한 하소 온도는 $900^\circ C$ 에서 $1000^\circ C$ 까지, 하소시간은 24시간 동안 공기분위기에 서 수행하였다.

또한 용액연소법에서는 Aldrich사의 La, Ca 및 Mn-nitrate를 시작원료로 사용하여 증류수에 금속염을 완전히 녹인 후 연료로 사용되는 glycine을 화학정량이 일치되도록 첨가하여 완전히 용해시켰다. 그 후 용매가 거의 증발될 때까지 hot plate를 이용하여 약 $100^\circ C$ 정도로 가열하였고 magnetic bar를 이용하여 용액을 회전시켜 주었다. 물이 거의 증발된 후 magnetic bar를 꺼내고 연료인 glycine이 폭발 연소될 때까지 계속 가열시켜 연소시 발열반응으로 인한 열을 이용하여 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 합성하였다. 분말 합성시 격렬한 합성반응으로 인해 분말이 비산되는 것을 방지하는 동시에 포집하기 위하여 미세한 철망으로 비산을 차단하였으며 그 후 미반응으로 잔존하는 탄소화합물과 유기물 제거를 위해 $650^\circ C$ 에서 1시간 동안 하소하였다.

고상반응법과 용액연소법의 제조 방법에 따른 분말 특성을 조사하기 위해 각각의 방법으로 제조된 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말의 결정성은 X-ray diffractometer(XRD)로 측정하였고 입자의 형태와 크기는 Scanning Electron Microscope(SEM)를 이용하여 관찰하였으며 합성된 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법으로 측정하였다. 또한 Dilatometer를 이용하여 열팽창률을 측정하기 위해 Bar형 물드로 성형한 후 직경 25 mm의 시편을 제조하였다. 이때 시편의 균열 및 파손을 막기 위해 성형시 poly vinyl alcohol(PVA)를 바인더로 첨가하였다. 제조된 시편에 30/cN의 하중을 준 후 공기분위기에서 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1400^\circ C$ 까지 열을 가하여 열팽창률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속 산화물과 금속탄화물을 이용하는 기존의 고상반응법과 금속질산염을 산화제로 하고 glycine을 연료로 하는 용액연소법을 이용하여 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 분말을 각각 제조하였다. 대강의 하소 온도를 잡기 위해 측정된 TGA graph를 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 고상반응법에 사용할 조성을 갖는 분말의 TGA 그래프이고 (b)는 용액연소법으로 합성한 as prepared 상태인 분말의 온도에 따른 TGA 그래프이다. 그림에서 보듯이 고상반응법으로 제조한 분말은 $700^\circ C$ 까지 25%의 중량감소가 생기는 것을 알 수 있었으며, 이는 $MnCO_3$ 에서의 카보네이트와 분말제조 과정상의 유기물들이 증발되면서 생기는 중량감소일 것이다. (b)의 경우에는 $650^\circ C$ 에서 질량의 감량이 포화상태에 이른 것을 알 수 있으며, $500^\circ C$ 이상에서 급격한 중량감소가 발생

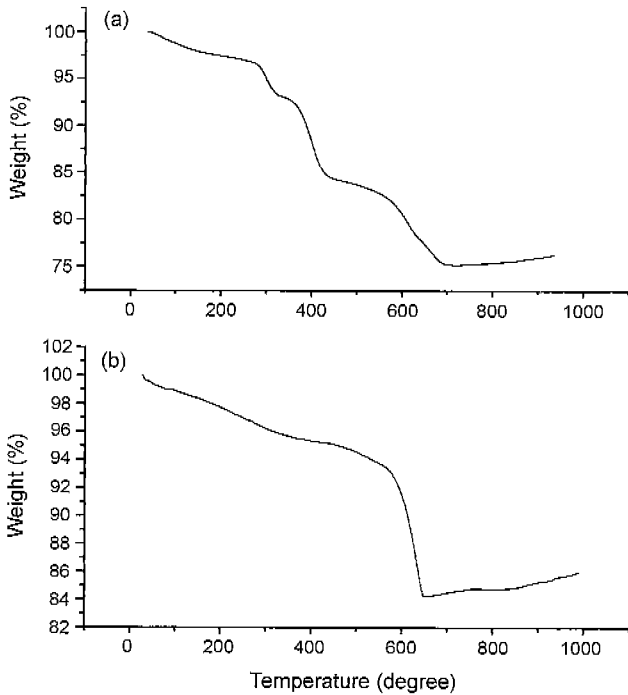


Fig. 1. TGA graphs of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by (a) solid state reaction method and (b) solution combustion method.

한 것을 알 수 있다. 이는 500°C 이전의 온도에서는 연료로 첨가되어 불완전 연소된 glycine의 분해물과 같은 유기물들의 감량에 의한 것이고, 500°C 이상에서의 급격한 온도 변화는 nitrate 물질에 포함되어 있는 NO_3 기가 용액연소법에 의해 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말 제조될 때 as-prepared 분말의 표면에 NO_x 형태로 흡착된 가스가 열을 받으므로써 증발되면서 생기는 중량 변화라고 생각된다.¹⁴⁾ 따라서 고상반응법으로 제조될 분말의 경우는 700°C를 초기의 하소온도로 결정하였으며, 용액연소법으로 제조된 as-prepared 분말의 경우는 650°C를 하소온도로 결정할 수 있었다.

Fig. 2에서 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 분말을 700°C, 900°C 그리고 1000°C에서 24시간 하소한 후 XRD peak로서 700°C 24시간의 하소만으로는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상과 미반응 물질들의 peak가 공존함을 알 수 있다. 여기서 ●로 표시된 것은 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ peak이며, ■는 La_2O_3 , ▲표는 MnCO_3 물질의 peak를 나타낸다. perovskite 구조를 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ peak는 33°와 58° 부근에서 주 peak가 형성되어 있으며, Fig. 2에서 보듯이 하소 온도를 높여감으로써 미반응 MnCO_3 와 La_2O_3 물질의 XRD peak가 사라지면서 33°와 58° 부근의 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 주 peak의 강도가 증대되는 것을 알 수가 있다. 1000°C에서 24시간 하소하여 가까스로 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상을 얻을 수 있었다.

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,

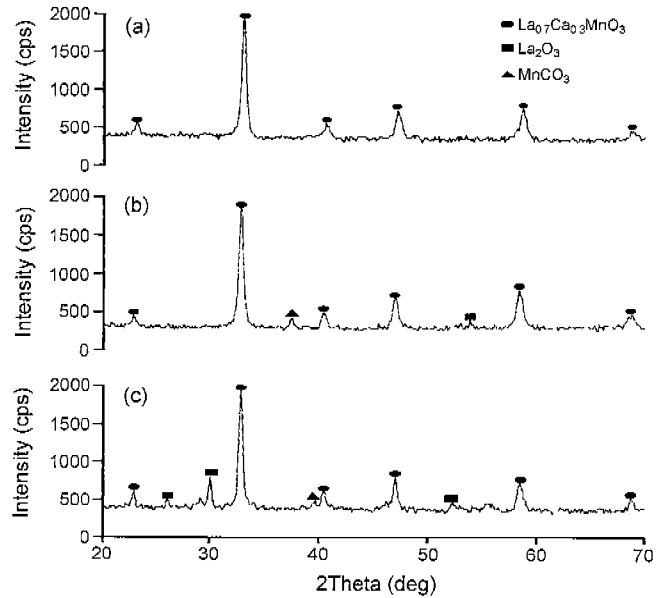


Fig. 2. XRD patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by solid state reaction method and calcined at (a) 1000°C for 24 h, (b) 900°C for 24 h and (c) 700°C for 24 h.

Mn의 커다란 밀도차로 인해 초기 습식 볼밀링 후에도 중력에 의해 균일한 혼합을 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.

반면에 용액연소법으로 합성한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 650°C에서 1시간 동안 공기 분위기에서 하소하였음에도 Fig. 3에 나타난 바와 같이 쉽게 균질한 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 단일상을 얻을 수 있었다. XRD의 각 peak의 강도 또한 고상반응법과 비교한 경우 매우 향상된 것을 알 수 있다. 상

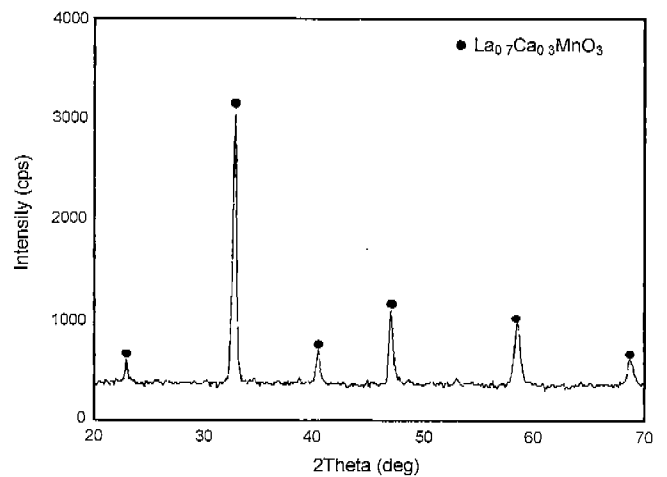


Fig. 3. XRD pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder prepared by solution combustion method and calcined at 650°C for 1 h.

대강도가 높다는 것은 그만큼 결정성이 큰 것이므로, 용액 연소법으로 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 상대강도가 높아진 것을 알 수 있다. 미세 구조를 분석하기 위해서 각 방법으로 제조한 분말의 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로부터 관찰하였으며 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 (a)는 고상반응법으로 제조한 분말의 SEM 사진이고 (b)는 용액연소법에 의해 제조된 분말 사진으로써 그 입자 크기는 고상반응법에 의해 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 경우 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 정도였으며 용액연소법에 의해 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 경우 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 정도로 매우 미세하였다. Fig. 4(a)는 습식 불밀을 24시간이나 거쳤음에도 불구하고 용액연소법으로 제조된 분말의 입자 크기가 훨씬 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 고상반응법

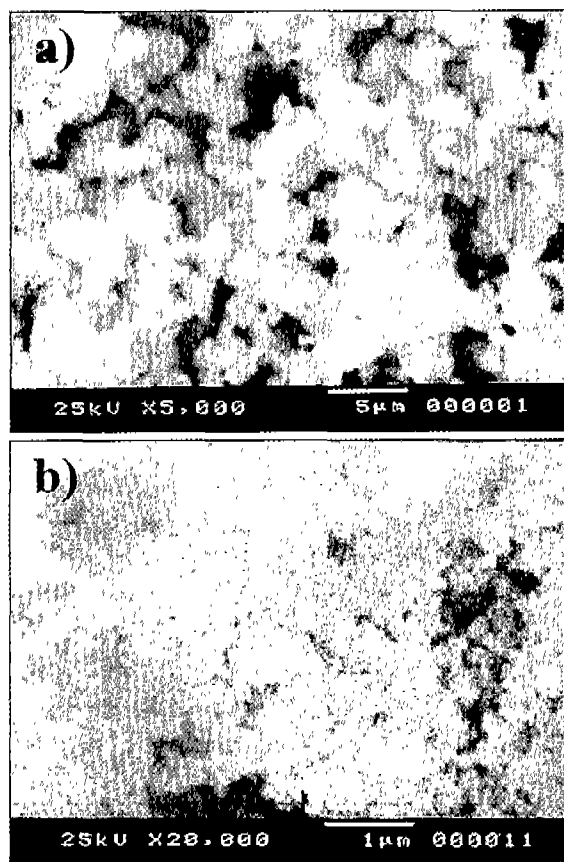


Fig. 4. SEM photographs of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by (a) solid state reaction method and (b) solution combustion method.

로 제조된 경우 하소하는 과정 중에 높은 하소 온도로 인해 입자 성장이 일어나 입자들로 크기가 증가함으로 조대해졌으며, 용액연소법으로 제조된 분말의 경우는 각각의 원자가 이온화된 상태의 투명한 액상이 물의 증발에 따라 gel화된 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 입자 성장이 일어날 정도의 지속적인 발열시간은 매우 짧으며 순간 연소되면서 폭발하므로 초미립화된 것으로 생각된다. 이러한 연소 합성은 입자크기가 작은 결정적인 원인으로 작용하였으며 분말의 비표면적이 클 것이라고 예상할 수 있었다.

Table 1은 각 방법으로 제조한 분말의 비표면적을 측정한 것으로서 용액연소법으로 제조한 분말이 고상반응법으로 제조한 분말보다 13배 이상 큰 비표면적을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 4의 SEM 사진으로 확인했던 것처럼 입자 성장 없이 미분쇄된 구형의 용액연소법으로 제조된 분말에서 보다 큰 소결성을 기대할 수 있다. 비표면적이 크다는 것은 분말의 반응성의 증대로 이어지고, 이런 큰 반응성은 소결온도를 낮출 것이라 사료된다.

Fig. 5는 dilatometer로부터 측정된 온도에 따른 열팽창을 나타낸 것이다. 800°C 정도에서 수축이 시작되는 곡선은 용액연소법에 의해 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 열팽창을 나타낸 것이고, 1000°C 정도에서 수축하기 시작하는 곡

Table 1. Result of BET Analysis for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Powders by Solid State Reaction Method and Solution Combustion Method

Preparation Method	SSRM	SCM
Specific Surface Area(m^2/g)	3.48	49.44

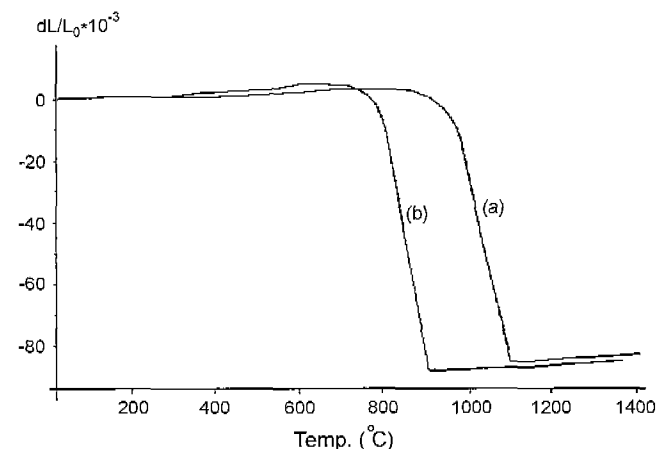


Fig. 5. Thermally activated volume expansion by dilatometer of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ powders prepared by (a) solid state reaction method and (b) solution combustion method.

선은 고상반응법에 의해 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말의 열 팽창율을 나타낸 것으로 용액연소법으로 제조된 분말이 보다 낮은 온도에서 수축한다는 것을 알 수 있다. 이것은 Table 1에서도 언급했듯이 미세한 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 기존의 고상반응법으로 제조한 분말보다 약 200°C 정도 낮은 온도에서 소결이 가능할 것이다. 따라서 기존의 고상반응법은 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) 또는 연료의 첨가량을 조절하여 산화물 분말을 제조하며 보다 낮은 온도에서 하소를 행함으로써 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 사료된다.

4. 결 론

고상반응법과 용액연소법을 이용하여 CMR에 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 1000°C 24시간의 하소 온도와 시간이 필요하며, 하루정도의 분쇄시간이 소요되었다.

용액연소법으로 제조시에는 낮은 하소온도와 짧은 시간 그리고 공정의 단순화로 보다 많은 시간을 절약할 수 있다. 입자 크기는 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 정도의 매우 미세하였으며 보다 낮은 온도에서의 소결이 가능함을 알 수 있었다. 따라서 용액연소법으로 제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 분말을 이용해 sputtering용 target을 제조한다면 소결체 제조에 이용된 초기입자의 크기가 초미세하기 때문에 소결시 분말의 큰 비표면적으로 인한 활성도가 향상되어 우수한 target이 제조될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구개발과제 기능성 정보통신 부품 소재개발 사업비로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. C. N. R. Rao and B. Raveau, in Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides, World Scientific, Singapore, 1998.
2. S. Jin, "Colossal Magnetoresistance in La-Ca-Mn-O," *J. of Magnetism*, **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. Xiao, "Transport and Magnetic Properties of in situ Grown Thin-film La-Y-Ca-Mn-O," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(18), 2726-2728 (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. R. 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. Holzapfel and L. Schultz, "Magnetoresistance Effects of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ for below the Curie Temperature (M=Ca, Pb)," *J. Appl. Phys.*, **83**(11), 7079-7081 (1998).
13. 신용선, 박인식, 김선재, 박 성, "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. N. Chakrabarti and H. S. Maiti, "Chemical Synthesis of PZT Powder by Auto-combustion of Citrate-nitrate Gel," *Materials Letters*, **30**, 169-173 (1997).