


MgO 첨가에 따른 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

김현태¹, 임정은², 박병준², 이삼행^{2,3}, 이명규^{2,3}, 박주석³, 김영곤⁴, 이성갑^{1,2} 

¹ 경상국립대학교 나노신소재공학부 세라믹공학전공

² 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

³ 한국세라믹기술원 기업지원본부

⁴ 조선이공대학 전자과

Structural and Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Ceramics with MgO Content

Hyun-Tae Kim¹, Jeong-Eun Lim², Byeong-Jun Park², Sam-Haeng Yi^{2,3}, Myung-Gyu Lee^{2,3}, Joo-Seok Park³,
Young-Gon Kim⁴, and Sung-Gap Lee^{1,2}

¹ Major in Ceramic Engineering, School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Research Institute for Green Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

³ Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

⁴ Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received February 24, 2023; Revised March 10, 2023; Accepted March 13, 2023)

Abstract: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ (LSMMO) ($x=0.05\sim 0.20$) specimens are fabricated by a solid phase sintering method, and the sintering temperature and time are $1,300^\circ\text{C}$ and 2 hours, respectively. The dependence of the crystalline structure according to the amount of Mg^{2+} contents is not observed, and all specimens show a polycrystalline rhombohedral crystal structure, the X-ray diffraction (110) peaks move to the high angle side with increasing the amount of Mg^{2+} contents. LSMMO specimens exhibit a granule-shaped microstructure with an average grain size of $1\ \mu\text{m}$ or less. Resistivity gradually decrease as the amount of Mg^{2+} contents increased. And in the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ specimen, resistivity and $B_{25/65}$ -value are $36.7\ \Omega\text{-cm}$ and 394 K at room temperature, respectively. LSMMO specimens show a variable-range hopping (VRH) electrical conduction mechanism, and the negative temperature of coefficient of resistance (NTCR) is approximately $0.37\sim 0.38\%/^\circ\text{C}$.

Keywords: (La,Sr)MnO₃, Thermistor, Structural properties, Electrical properties, B-value, Temperature of coefficient of resistance

1. 서론

페로브스카이트 구조를 갖는 망간계 화합물, $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R=rare-earth, A=alkaline-earth 원소)은 구성 원소와 제조방법에 따른 자성상태의 변화 및 인가 온도와 자계에 의한 금속-비금속 천이특성을 나타낸다. 특히 외부 자기장

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

인가에 따른 초거대 자기저항(colossal magnetoresistance) 특성을 이용하여 자기장 센서, magnetic random access memory (MRAM), spintronic 소자 등으로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되고 있다 [1-4]. LaMnO_3 는 MnO_6 산소 8면체 구조의 중심에 3개의 t_{2g}^2 와 2개의 e_g 궤도로 분리된 5개의 3d-궤도를 갖는 Mn^{3+} 가 위치하며, $3d^4$ (t_{2g}^3, e_g^1)의 전자 배열을 갖는다 [5]. La^{3+} 이온에 Sr^{2+} 이온을 치환하면 전기적 중성상태를 유지하기 위해 Mn 이온의 일부가 Mn^{3+} 에서 Mn^{4+} 로 변환되며, 이때 Mn^{4+} 이온의 전자 배열은 $3d^3$ (t_{2g}^3, e_g^0)가 된다. 따라서 La^{3+} 이온에 Sr^{2+} 이온을 치환함에 따라 정공 도핑이 유도된다. Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온이 혼재하는 경우 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 배열에서 인접한 산소 이온을 매개로 한 이중 교환(double exchange, DE) 상호작용에 의해 높은 자기저항 특성을 나타낸다 [6]. 일반적으로 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 에 대한 연구는 다양한 R^{3+} 원소에 대해 A^{2+} 원소 치환과 조성변화에 의한 정공(hole) 도핑과 Mn^{4+} 생성 그리고 DE 상호작용에 의한 전자기적 특성 고찰이 주로 진행되어 왔으며 [7,8], 결정립, 결정입계, 기공 그리고 격자 왜곡 등의 구조적 변화에 따른 연구는 부족한 실정이다. 본 연구에서는 우수한 전기전도 특성을 나타내는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 물질을 선택한 후, Sr^{2+} 를 이온반경이 다른 Mg^{2+} 로 치환함에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하여 온도센서로의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.0%), SrCO_3 (Kanto Chem. 99.0%), MgO (Sigma Aldrich, 99.5%), Mn_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%) 시료를 사용하여 조성식 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ (LSMMO) ($x=0.05\sim 0.20$)에 따라 고상반응법으로 시편을 제작하였다. 날젠 병과 지르코니아 볼(ϕ 10 mm)을 이용하여 에틸 알콜을 분산매로 24시간 동안 습식 혼합 분쇄하였으며, 불순물 제거를 위해 850°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA 바인더를 3 wt% 첨가하여 # 80 메쉬를 이용하여 과립화한 후, $1,300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하였다. X-선 회절 분석(XRD, D8, Bruker)과 전계 방출형 주사 전자현미경(FE-SEM, XL30S, Philips)을 이용하여 시편의 결정학적 특성과 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 시편을 0.5 mm 두께로 연마한 후, 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 도포한 후 650°C 에서 30분 동안 열처리하였다. LCR meter (PM-6036, Fluke)와 Electrometer (Keithley 6517A)를 이용하여 조성과 온도 변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LSMMO 시편의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었다. Mg^{2+} 첨가량에 따른 페로브스카이트 결정구조의 변형 또는 미반응 물질 등이 관찰되지 않은 것으로 보아 균일한 고용체를 형성하였다. 특히 $\text{Mg}=0.2$ mol 첨가된 시편의 경우 $2\theta=32^\circ$ 부근의 (110) 피크 분리가 발생하였으며, 이는 (La,Sr) MnO_3 -type과 (La,Mg) MnO_3 -type의 페로브스카이트 구조가 공존하기 때문으로 사료된다 [9]. 그리고 X-선 회절각 $32\sim 33^\circ$ 부근을 확대한 그림 1(b)의 경우, Mg^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 회절 피크는 고각도로 이동하는 경향을 나타내었으며, 이는 이온 반경이 작은 Mg^{2+} (0.089 nm)가 Sr^{2+} (0.144 nm) 자리에 치환됨에 따라 단위 격자의 왜곡에 의한 면간격이 감소하였기 때문으로 판단된다 [10].

그림 2는 LSMMO 시편의 Mg^{2+} 첨가량에 따른 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 기공이 관찰되었으며, 1 μm 이하의 평균 결정립의 크기를 갖는 granule 형태의 미세구조를 나타내었다. Mg^{2+} 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 약간 증가하였으며, 기공은 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 낮은 용점을 갖는 MgO (m.p.=922 K)를 첨가함에 따라 시편 소결 시 입자의 접촉면적의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

그림 3은 LSMMO 시편의 Mg 첨가량에 따른 상온 비저항을 나타낸 것이며, Mg 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. (La,Sr) MnO_3 (LSMO)의 자기적, 전기적 특성은 La^{3+} 자리에 Sr^{2+} 가 치

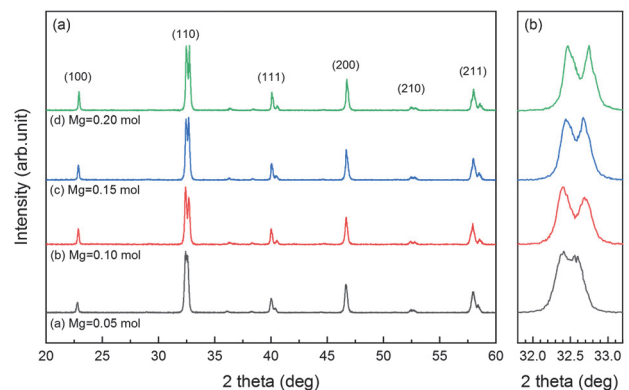


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of LSMMO specimens with variation of Mg^{2+} contents and (b) variation of (110) peak positions at $2\theta=32\sim 33^\circ$.

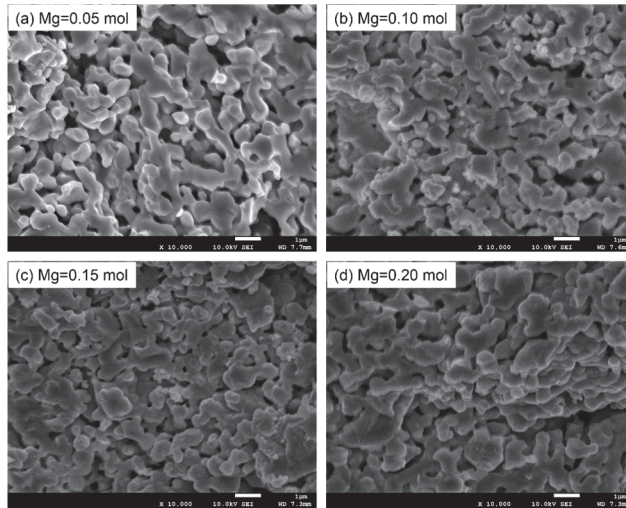


Fig. 2. Surface microstructures of LSMMO specimens with variation of Mg²⁺ contents.

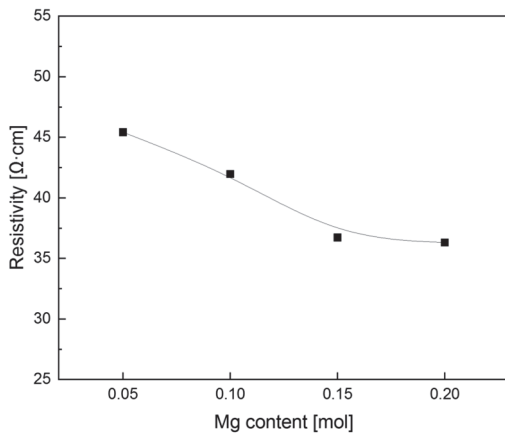


Fig. 3. Resistivity of LSMMO specimens with variation of Mg²⁺ contents.

환됨에 따라 단위 격자 내 전하의 불균일성을 보상하기 위해 일부 Mn³⁺ 이온이 Mn⁴⁺ 이온으로 변화됨에 따른 최외각 전자들의 이중 교환 상호작용에 영향을 받는다. 특히 La³⁺ (0.136 nm)에 이온반경이 큰 Sr²⁺ (0.144 nm)를 첨가함에 따른 산소 8면체 MnO₆의 Jahn-Teller 왜곡에 의해 격자변형과 산소이온을 매개로 한 Mn³⁺-Mn⁴⁺ 이온 간의 호핑(hopping) 전도에 의해 전기저항은 민감한 영향을 받는다 [11]. 본 연구에서는 LSMO 조성의 Sr²⁺에 이온반경이 작은 Mg²⁺ (0.089 nm)를 치환함에 따른 페로브스카이트 단위 격자 왜곡의 상쇄와 Mn³⁺-O-Mn⁴⁺ 간의 결합 각

도의 증가에 의한 호핑 확률의 증가에 의해 비저항이 감소하는 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

그림 4는 LSMMO 시편의 Mg²⁺ 첨가량과 온도에 따른 전기저항을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 그림 2의 미세구조에서 관찰한 바와 같이, 다결정성 시편 내 결정립과 결정입계, 기공 및 격자결함 등에 포획된 전하가 열적 자극에 의해 여기됨에 따라 전도도가 증가하였기 때문에 판단된다 [12]. 저항의 온도계수 [temperature coefficient of resistance, TCR (α) = (1/R_T)(dR_T/dT); R_T은 T(°C)에서의 저항 값]는 Mg의 첨가량에 따른 의존성은 관찰되지 않았으며, 0.37~0.38%/°C의 양호한 특성을 나타내었다.

그림 5는 Mg²⁺ 첨가량에 따른 LSMMO 시편의 B_{25/65}-정수를 나타낸 것이다. B_{25/65}-정수는 온도에 따른 전기저항 변화의 민감성을 나타내는 물질의 고유 특성이며, 다음의 식을 이용하여 계산하였다 [13]. B_{25/65}=(lnR₁-lnR₂)/(1/T₁-1/T₂)이며, 여기서, R₁과 R₂는 각각 T₁ (25°C)와 T₂ (65°C)에서의 저항 값이다. Mg가 첨가량이 증가함에 따라 B-정수는 완만하게 증가하였으며, 이는 결정립 크기의 증가와 기공의 감소 그리고 다결정성 LSMO 시편에 Sr²⁺보다 이온반경이 큰 Mg²⁺가 첨가함에 따라 페로브스카이트 단위 격자 내 왜곡이 다소 완화됨에 따른 캐리어의 산란이 감소하였기 때문에 사료된다 [14]. Mg²⁺가 0.20 mol 첨가된 시편에서 394 K의 양호한 B_{25/65}-정수 특성을 나타내었다.

페로브스카이트 LSMO의 전도현상은 Jahn-Teller 왜곡과 Mg-O 결합 거리와 Mg-O-Mg 결합 각도에 따른 호핑 전도에 영향을 받으며, 온도에 따른 전기전도도는 일반적으로 다음과 같이 표현된다 [15]. $R = C_o T^\alpha \exp(T_o/T)^p$, 여기서, R은 저항, C_o는 상수, T는 온도, 그리고 T_o는 특성 온도이다. $\alpha = p = 1$ 인 경우는 가장 근접한 빈 자리를 통한 호핑(nearest-neighbor hopping, NNH) 전도를 의미하며, $\alpha = 4p$ 인 경우는 큐리온도(curie temperature, T_C) 이상에서 가변 범위 호핑(variable-range hopping, VRH) 전도를 의미한다. 그림 6은 Mg²⁺ 첨가량에 따른 LSMMO 시편의 ln(R·T⁻¹) vs 1/T^{1/4} 곡선을 나타낸 것이다. Mg²⁺가 0.05 mol 첨가된 시편의 경우 측정온도 범위에서 양호한 선형성을 나타내었으며, Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 고온영역에서의 기울기가 증가하였다. 이는 다결정성 벌크 시편이 갖는 결정립, 결정입계 그리고 기공 등에 기인한 다양한 공간 전하의 분포 및 온도가 증가함에 따른 열적 자극에 의한 캐리어의 급격한 증가에 의한 것으로 사료된다 [16].

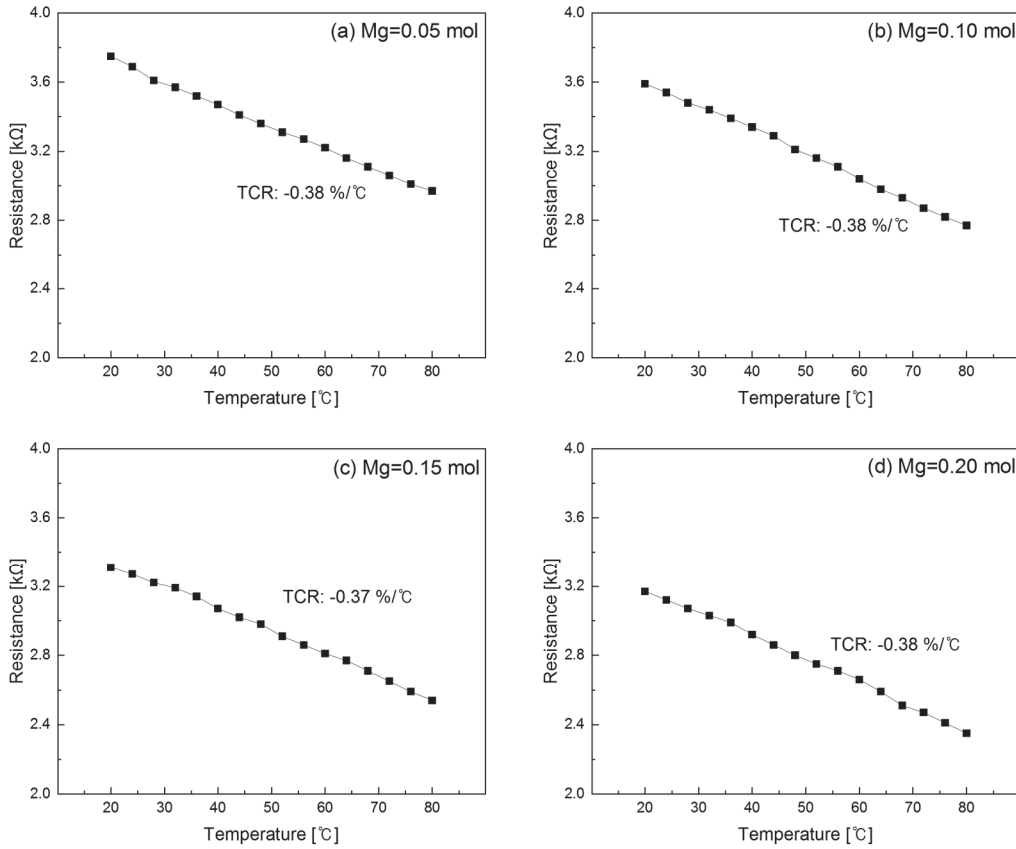


Fig. 4. Resistance-temperature of LSMMO specimens with variation of Mg²⁺ contents.

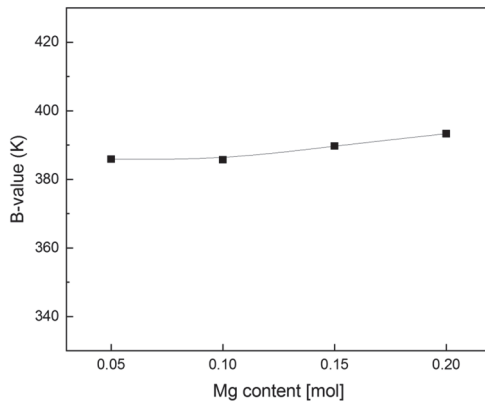


Fig. 5. B_{25/65}-value of LSMMO specimens with variation of Mg²⁺ contents.

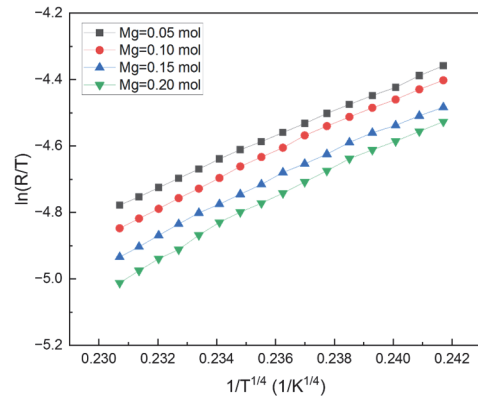


Fig. 6. Ln (R · T⁻¹) vs 1/T^{1/4} curves of LSMMO specimens with variation of Mg²⁺ contents.

4. 결론

본 연구에서는 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Mg_xMnO₃ 물질의 Mg²⁺ 첨가량에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하여 온도센서로의 응용 가능성을 고찰하였다. 모든 시편에서 우선 배향성이

없는 다결정성 rhombohedral 결정구조를 나타내었으며, (110) 회절 피크는 Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 고각도로 이동하는 경향을 나타내었다. 상온 비저항은 Mg²⁺ 첨가량이 증가함에 따라 완만하게 감소하는 경향을 나타내었으며, Sr²⁺에 이온반경이 작은 Mg²⁺를 치환함에 따른 단위 격

자 왜곡의 감소에 의한 것으로 판단된다. 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 선형적으로 감소하는 NTCR 특성을 나타내었다. 온도에 따른 저항변화의 민감성을 나타내는 $B_{25/65}$ -정수는 Mg^{2+} 가 증가함에 따라 완만하게 증가하였으며 결정립, 결정입계 그리고 기공 등의 다결정성 특성에 기인하여 VRH 전기전도 특성을 나타내었다.

ORCID

Sung-Gap Lee

<https://orcid.org/0000-0002-3216-0311>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2020R1A6A1A03038697). This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R1I1A3052426), and the Technology Innovation Program (20020478, Development of commercial reference materials for chemical composition of nano-grade aluminum oxide for rechargeable battery separator coating) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea).

REFERENCES

- [1] K. Das, P. Dasgupta, A. Poddar, and I. Das, *Sci. Rep.*, **6**, 20351 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep20351>]
- [2] J. Heremans, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 1149 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/8/001>]
- [3] Y. Kim, A. Morozovska, E. Eliseev, M. P. Oxley, R. Mishra, S. M. Selbach, T. Grande, S. T. Pantelides, S. V. Kalinin, and A. Y. Borisevich, *Nat. Mater.*, **13**, 1019 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NMAT4058>]
- [4] J. E. Lim, B. J. Park, S. H. Yi, M. G. Lee, J. S. Park, B. C. Kim, Y. G. Kim, and S. G. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 499 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.5.12>]
- [5] J. Töpfer and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **130**, 117 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7287>]
- [6] H. J. Sun and C. S. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 994 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.57.994>]
- [7] Q. Song, G. Wang, G. Yan, Q. Mao, W. Wang, and Z. Peng, *J. Rare Earths*, **26**, 821 (2008). [DOI: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60014-4](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60014-4)]
- [8] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng, and C. S. Ting, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1710 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1710>]
- [9] H. Zhang, T. Lin, L. Zhao, H. Jiang, and A. Chang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 14195 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7276-9>]
- [10] A. N. Kamlo, J. Bernard, C. Lelievre, and D. Houivet, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, 1457 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.025>]
- [11] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **54**, R15622 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R15622>]
- [12] D. Shi, S. Chen, D. Liu, L. Xu, H. Xiao, C. Yang, and K. Wang, *Curr. Appl. Phys.*, **15**, 864 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.03.024>]
- [13] E. D. Macklen, *Thermistors* (Electrochemical Publications Ltd. Scotland, 1979) p. 33.
- [14] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **51**, 14103 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14103>]
- [15] N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1993.
- [16] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, L49 (1975). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/003>]