


서미스터로의 응용을 위한 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막의 구조적, 전기적 특성

임정은¹, 박병준¹, 이삼행^{1,2}, 이명규^{1,2}, 박주석², 김병철³, 김영곤⁴, 이성갑¹ 

¹ 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

² 한국세라믹기술원 기업지원본부

³ 경상국립대학교 융합전자공학부

⁴ 조선이공대학교 전자과

Structural and Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Thin Films for Thermistor Applications

Jeong-Eun Lim¹, Byeong-Jun Park¹, Sam-Haeng Yi^{1,2}, Myung-Gyu Lee^{1,2}, Joo-Seok Park², Byung-Cheul Kim³, Young-Gon Kim⁴, and Sung-Gap Lee¹

¹ Research Institute for Green Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

³ Department of Convergence Electronic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52725, Korea

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

(Received June 21, 2022; Revised July 26, 2022; Accepted July 26, 2022)

Abstract: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ precursor solution were prepared by a sol-gel method. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films were fabricated by a spin-coating method on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. Structural and electrical properties with the variation of sintering temperature were measured. All specimens exhibited a polycrystalline orthorhombic crystal structure, and the average thickness of the specimens coated 6 times decreased from about 427 nm to 383 nm as the sintering temperature increased from 740 °C to 830 °C. Electrical resistance decreased as the sintering temperature increased. In the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films sintered at 830 °C, electrical resistivity, TCR, B-value, and activation energy were 0.0374 mΩ·cm, 0.316%/°C, 296 K and 0.023 eV, respectively.

Keywords: (La,Sr)MnO₃, Thermistors, Hopping conduction, Structural properties, Electrical properties

1. 서론

페로브스카이트 구조의 $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ (A = 2가 이온(Ba, Ca, Sr 등))는 우수한 전기적, 자기적 특성으로 인해 자기

센서, 자기정보 저장기술, 고체산화물 연료전지, 슈퍼커패시터 등으로의 응용을 위한 활발한 연구가 진행되어 오고 있다 [1]. 이러한 페로브스카이트 Lanthanum manganite는 거대 자기저항효과(colossal magnetoresistance, CMR), 상전이(paramagnetic-ferromagnetic) 온도, 금속-절연체 전이(metal-Insulator transition) 온도, 이중교환작용(double exchange interaction), Jahn-Teller 효과 등의 다양한 특성을 가지고 있다 [2-4]. 특히 $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ 세라믹스의 전기적 특성은 Mn 원자의 다양

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2022 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.

한 산화 상태에 의해 영향을 받으며, 이는 $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ 의 La^{3+} 위치에 도핑되는 A^{2+} 에 의해 Mn^{3+} 의 일부가 Mn^{4+} 로 변화하면서 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이에서의 호핑 전도가 발생하기 때문이다 [5]. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 의 경우에서, 페로브스카이트 단위 격자에 위치한 La 이온에 대해 이온반경 및 원자가가 다른 Sr 이온을 치환시킴에 따라 단위격자의 왜곡, Mn-O 결합 길이와 Mn-O-Mn 결합 각의 변화 등에 의해 구조적, 전기적 특성을 제어할 수 있다 [6].

온도에 따라 민감하게 변하는 전기저항 특성을 이용한 서미스터는 온도의 측정과 제어, 회로 검사, 보안 장치 등 산업용, 군수용 그리고 가전 제품 등에서 널리 사용되고 있다. 최근에는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)가 가지는 낮은 상온 비저항과 높은 온도 저항 계수(TCR)를 이용하여 우수한 서미스터 소자로 응용을 위한 연구가 많이 진행되고 있다 [7]. 본 연구에서는 우수한 전기적, 자기적 특성을 갖는 LSMO 조성의 물질을 선택하여 솔-젤(sol-gel) 공정으로 전구체 용액을 제조하고, 스프인 코팅법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 박막을 제작하였다. 소결 온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막의 서미스터로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

LSMO 전구체 용액은 Sol-gel 공정으로 제조하였다. 출발 원료로는 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 용매는 acetic acid, ethyl alcohol, 증류수를 2:2:1의 비율로 혼합하여 각각의 출발 원료에 대해 Stock solution을 제작하였다. La-stock solution과 Sr-stock solution을 100°C에서 1시간 혼합한 후 상온으로 냉각시키고, Mn-stock solution을 첨가하여 80°C에서 3시간 혼합하였다. 이후 24시간 동안 에이징 처리를 하였다 [8]. LSMO 박막을 기판 위에 증착시키기 위해 4,000 rpm에서 30초간 스프인-코팅하였다. 구조적 특성을 관찰하기 위한 박막은 SiO₂/Si 기판 위에 코팅되었고, 전기적 특성을 관찰하기 위한 박막은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 코팅되었다. 코팅된 박막은 200°C에서 5분간, 400°C에서 10분간 건조 및 열처리를 하였다. 위의 과정을 6회 반복하여 코팅된 박막은 각각 740°C, 770°C, 800°C, 830°C로 소결 온도를 변화시킨 후 1시간 동안 산소 분위기에서 소결되었다. X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 전계방사 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM), X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여

시편의 구조적 특성을 확인하였으며, 시편의 전기 저항특성은 electrometer (Keithley 6517A, USA)를 이용하여 van der pauw 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LSMO 박막의 소결 온도에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 다결정성 orthorhombic 결정구조를 나타내었으며, 소결 온도에 따른 결정학적 특성변화는 관찰되지 않았다. 일반적으로 페로브스카이트 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 물질의 결정구조는 이온반경에 의존하며, 페로브스카이트 결정의 격자 왜곡을 나타내는 tolerance factor (t), $[t = (\langle r_A \rangle + r_O) / \sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)]$; r_A , r_O 그리고 r_{Mn} 은 각각 A-자리 이온의 평균 이온반경, 산소이온의 이온반경 그리고 Mn 이온의 이온반경에 따라 cubic ($t \approx 1$), rhombohedral ($0.96 < t < 1$) 그리고 orthorhombic ($t < 0.96$) 결정구조를 나타낸다 [9]. 본 연구의 LSMO 물질의 경우, A-자리에 위치한 La^{3+} (= 0.117 nm) 이온에 대해 이온반경이 큰 Sr^{2+} (= 0.132 nm)이온을 부분적으로 치환시키는 경우 단위격자에 대해 국부적 왜곡이 발생하게 됨에 따라 orthorhombic 결정구조를 나타내게 된 것으로 사료된다. 회절각 $2\theta = 27^\circ$ 부근에서 소량의 Mn_2O_3 피크가 관찰되었으며, 이는 소결과정 중 cubic- Mn_2O_3 물질의 일부가 tetragonal- Mn_3O_4 로 변환되어 잔류한 것으로 생각되며 [10], 소결 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 2는 소결 온도에 따른 LSMO 박막의 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이며, 모든 시편에서 기공과 이차

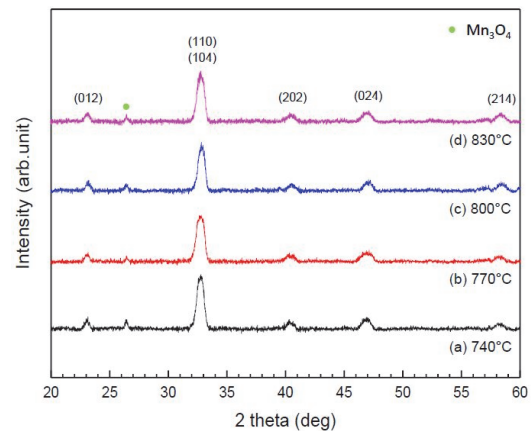


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

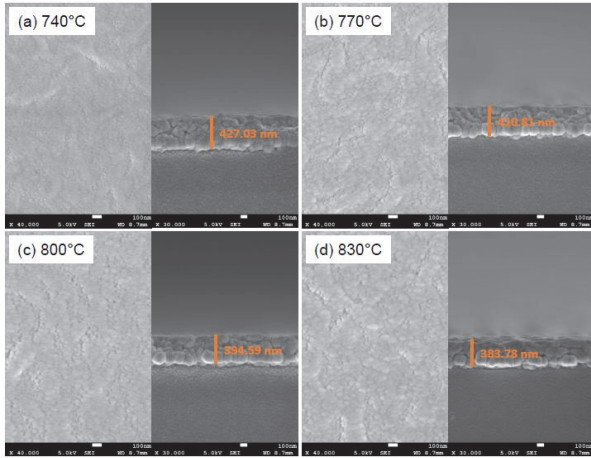


Fig. 2. Surface and cross-sectional microstructures of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

상이 없는 미세하고 치밀한 결정립 모양을 나타내었다. 6회 코팅한 박막의 평균 두께는 소결 온도가 740°C에서 830°C로 증가함에 따라 약 427 nm에서 383 nm로 감소하였으며, 평균 결정립의 크기는 미세하게 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 3은 소결 온도에 따른 LSMO 박막의 Mn $2p_{3/2}$ 궤도의 결합에너지에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 것이며, Mn^{2+} , Mn^{3+} 그리고 Mn^{4+} 이온의 결합에너지는 각각 약 640.8 eV, 641.9 eV 그리고 643.7 eV을 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따른 Mn^{2+} , Mn^{3+} 그리고 Mn^{4+} 이온의 결합에너지와 면적에 대한 의존성은 관찰되지 않았으며, 이는 Mn^{3+} 이온의 Mn^{2+} 또는 Mn^{4+} 이온으로의 변화는 소결 온도와 시간과 같은 소결 조건보다는 원자가가 다른 불순물의 치환에 더 크게 의존한다는 것을 알 수 있다 [11].

그림 4는 LSMO 박막의 온도에 따른 비저항을 나타낸 것이며, 모든 시편에서 측정 온도가 증가함에 따라 전기저항이 선형적으로 증가하는 전형적인 금속성 PTCR 특성을 나타내었다 [12]. 일반적으로, LSMO 물질의 전기전도도는 페로브스카이트 MO_6 8면체 구조에서 산소를 매개로 한 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 이온간의 호핑 전도(hopping conduction)로 이루어진다 [13,14]. 소결 온도가 증가함에 따라 전기저항은 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 그림 2의 미세구조에서 관찰한 바와 같이, 미세구조의 치밀화, 단결정성 결정립 크기의 증가와 상대적으로 비정질성 결정입계층의 감소로 인해 Mn-O 거리의 감소와 호핑 확률이 증가하였기 때문으로 판단된다 [15].

그림 5는 LSMO 박막의 소결 온도에 따른 (a) 온도저항 계수 [Temperature coefficient of resistance, $\text{TCR}(\alpha)$

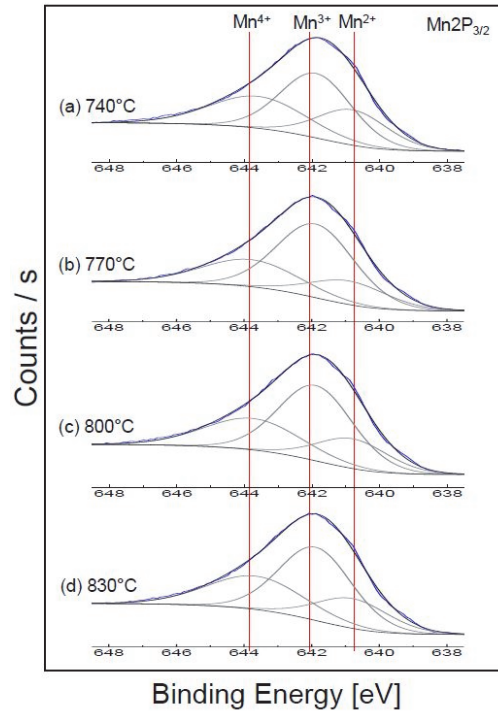


Fig. 3. Mn $2p_{3/2}$ XPS spectra of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

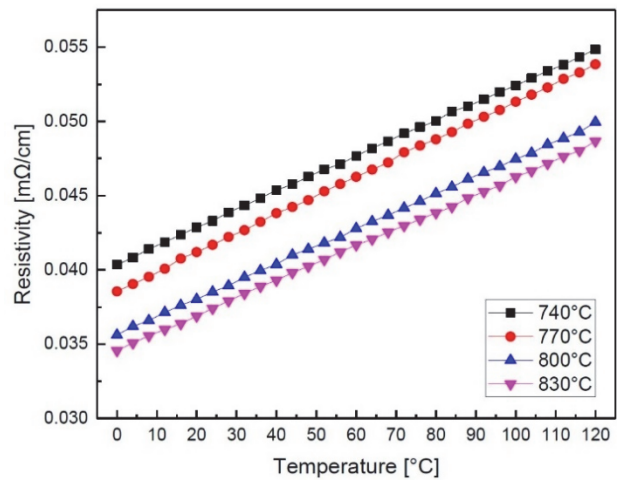


Fig. 4. Resistivity-temperature of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

$= (1/R_T)(dR_T/dT)$; R_T 은 $T(^{\circ}\text{C})$ 에서의 저항 값]와 (b) B-정수 [16] [$B_{25/65} = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$, R_1 과 R_2 는 각각 $T_1(25^{\circ}\text{C})$ 와 $T_2(65^{\circ}\text{C})$ 에서의 저항 값]를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 TCR 계수와 B-정수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 830°C에서 소결한 시편에서 각각 최대 0.316 %/ $^{\circ}\text{C}$ 와 296 K의 특성을 나타내었다. 특히, B-정

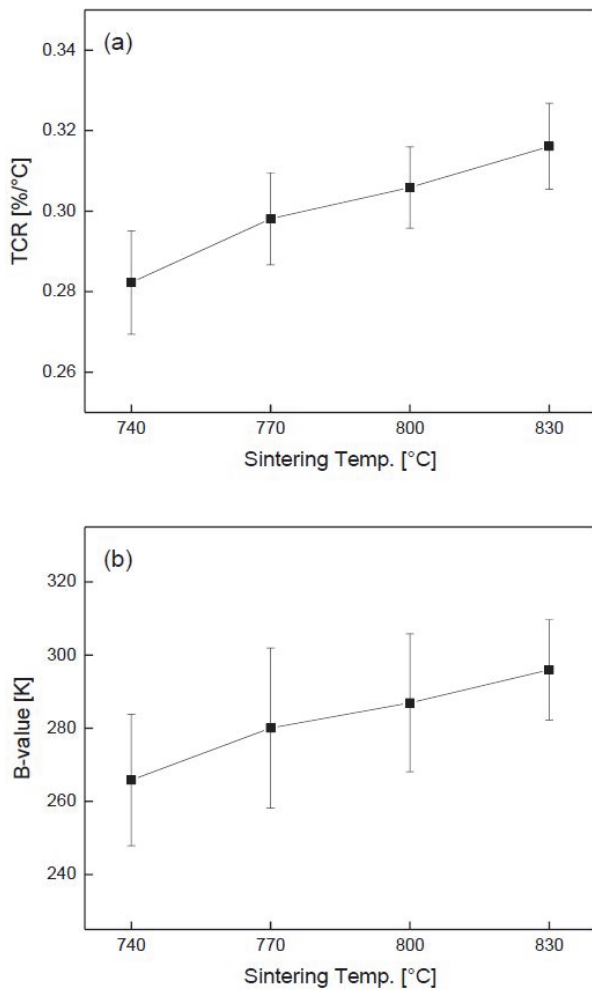


Fig. 5. (a) TCR and (b) $B_{25/65}$ -value of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

수는 온도에 따른 저항변화의 민감성을 나타내는 물질의 고유 특성이며, 일반적으로 물질의 저항율이 낮아지면 B-정수도 감소하는 경향을 갖는다 [17]. LSMO 박막의 소결 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 830°C에서 소결한 시편에서 296 K의 특성을 나타내었다. 이는 그림 2의 미세구조와 4의 전기저항 특성에서 고찰한 바와 같이, 소결 온도가 증가함에 따라 미세구조의 치밀화와 결정립 크기의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

호핑 전도에 있어, 전기저항의 온도의존성은 다음의 식과 같이 표현된다 [18]. $R = C_o T^\alpha \exp(T_o/T)^p$, 여기서, R은 저항, C_o 는 상수, T는 온도, 그리고 T_o 는 특성온도이다. 그림 6(a)는 LSMO 박막의 호핑 전도를 관찰하기 위한 $\ln(R \cdot T^{-1})$ vs $1/T$ 곡선을 나타낸 것이다. 측정 온도 범위에서 비교적 양호한 선형성을 나타내었으며, 이는 모든 시편에서 근거리 이온 간의 호핑 전도가 발생하였기 때

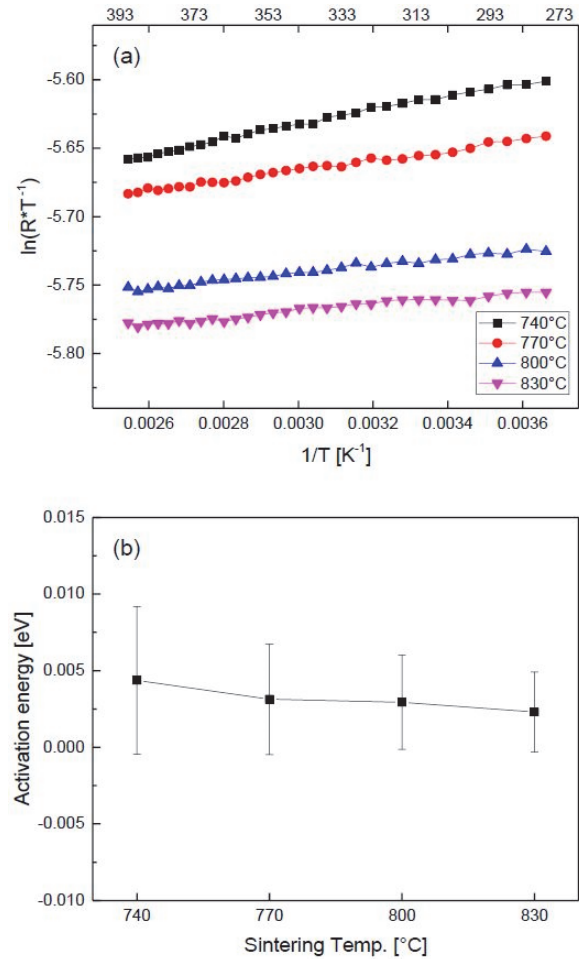


Fig. 6. (a) $\ln(R \cdot T^{-1})$ versus $1/T$ curves and (b) activation energy of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ specimens.

문으로 판단된다 [19]. 그림 6(b)는 온도와 저항특성의 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 소결 온도가 증가함에 따라 비교적 완만하게 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 구조적 특성에서 고찰한 바와 같이 단결정성 결정립 크기의 증가와 결정입계층의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 830°C에서 소결한 시편에서 0.023 eV의 가장 낮은 활성화 에너지 특성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 소결 온도에 따른 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다. 모든 시편에서 다결정성 orthorhombic 결정구조를 나타내었으며, 소결 온도에 따른 결정학적 특성변화는 관찰되지 않았다. Mn $2p_{3/2}$ 궤

도의 결합에너지에 대한 XPS 분석 결과, Mn^{2+} , Mn^{3+} 그리고 Mn^{4+} 이온의 결합에너지는 각각 약 640.8 eV, 641.9 eV 그리고 643.7 eV을 나타내었으며, 소결 온도에 따른 Mn^{2+} , Mn^{3+} 그리고 Mn^{4+} 이온의 결합에너지와 면적에 대한 의존성은 관찰되지 않았다. 소결 온도가 증가함에 따라 비저항은 감소하는 특성을 나타내었으며, 미세구조의 치밀화와 결정립크기의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 특히 실온부근에서 온도변화에 대한 전기저항의 양호한 선형성은 서미스터 재료로의 응용이 가능할 것으로 기대된다.

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) and This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R111A3052426).

REFERENCES

- [1] M. Jain, Y. Li, M. F. Hundley, M. Hawley, B. Maiorov, I. H. Campbell, L. Civale, Q. X. Jia, P. Shukla, A. K. Burrell, and T. M. McCleskey, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 232510 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2207497>]
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science*, **264**, 413 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.264.5157.413>]
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>]
- [4] L. Méchin, J. M. Routoure, B. Guillet, F. Yang, S. Flament, D. Robbes, and R. A. Chakalov, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 204103 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2130383>]
- [5] A. Feltz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2367 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00149-7)]
- [6] A. J. Millis, *Nature*, **392**, 147 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1038/32348>]
- [7] N. Paul, S. Vadnala, A. Agrawal, S. R. Vanjari, and S. Govind Singh, *Proc. 2018 IEEE Electron Devices Kolkata Conference (EDKCON)* (IEEE, Kolkata, India, 2018) p. 55-59. [DOI: <https://doi.org/10.1109/EDKCON.2018.8770457>]
- [8] I. B. Shim, Y. Jei, S. Ho, and S.Y. Choi, *J. Korean Phys. Soc.*, **37**, 425 (2000).
- [9] J. P. Zhou, J. T. McDevitt, J. S. Zhou, H. Q. Yin, J. B. Goodenough, Y. Gim, and Q. X. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1146 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.124624>]
- [10] Y. Kang, H. Kim, and S. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 052510 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3177192>]
- [11] K. Park and I. H. Han, *Mater. Sci. Eng. B*, **119**, 55 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.01.018>]
- [12] 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>]
- [13] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B*, **58**, 2426 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2426>]
- [14] D. Varshney, I. Mansuri, N. Kaurav, W. Q. Lung, and Y. K. Kuo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 3276 (2012) [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.028>]
- [15] L. He and Z. Y. Ling, *J. Appl. Phys.*, **110**, 093708 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3657772>]
- [16] E. D. Macklen, *Thermistors* (Electrochemical Publications Ltd. Scotland, 1979) p. 33.
- [17] J. G. Fagan and V.R.W. Amarakoon, *American Ceramic Society Bulletin*, **72**, 1 (1993).
- [18] R. Schmit, A. Basu, A. W. Brinkman, Z. Klusek, and P. K. Datta, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 073501 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1866643>]
- [19] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electrical Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 45.