


서미스터 소자로의 응용을 위한 솔-젤법으로 제작한 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 박막의 구조적, 전기적 특성

육지수¹, 이삼행^{1,2}, 이명규^{1,2}, 박주석², 김영곤³, 이성갑¹ 

¹ 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

² 한국세라믹기술원 기업지원본부

³ 조선이공대학 전자과

Structural and Electrical Properties of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method for Thermistor Devices

Ji-Su Yuk¹, Sam-Haeng Yi^{1,2}, Myung-Gyu Lee^{1,2}, Joo-Seok Park², Young-Gon Kim³, 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 Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received November 7, 2023; Revised November 29, 2023; Accepted November 29, 2023)

Abstract: $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (LSMFO) ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) precursor solution are prepared by sol-gel method. LSMFO thin films are fabricated by the spin-coating method on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate, and the sintering temperature and time are 800 °C and 1 hr, respectively. The average thickness of the 6-times coated LSMFO films is about 181 to 190 nm and average grain size is about 18 to 20 nm. As the amount of Fe added in the LSMFO thin film increased, the resistivity decreased, and the TCR and B_{25/65}-value increased. Electrical resistivity, TCR and B_{25/65}-value of the $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})\text{O}_3$ thin film are 0.0136 mΩ-cm, 0.358%/°C, and 328 K at room temperature, respectively. The resistivity properties of LSMFO thin films matched well with Mott's VRH model.

Keywords: $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ films, Sol-gel method, Structural properties, Electrical properties, TCR, B-value

1. 서론

페로브스카이트 구조의 희토류 망간계 산화물, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A는 +2가 알칼리 양이온)은 La^{3+} 에 이온 반경이

다른 A^{2+} 이온이 치환됨에 따라 단위 격자의 변형과 전하 보상을 위한 Mn^{3+} 의 일부가 Mn^{4+} 로 산화됨에 따른 인접 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 이온 간의 이중 교환 상호작용(double exchange interaction)이 발생하며, 이러한 전도기구는 산소 8면체 구조에서 O^{2-} 을 매개로 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 사이에 e_g 전자의 교환으로 설명된다 [1]. 최근에 많은 연구자들에 의해 다양한 불순물 첨가 및 제조공정에 따른 전자구조와 격자 왜곡에 따른 전도기구 및 다양한 전기적, 자기적 특성 변화에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다 [2]. (La_{1-x}

✉ Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2024 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.

Sr_xMnO_3 (LSMO)는 Sr^{2+} 조성비에 따라 절연성 반강자성 상에서 금속성 강자성상으로 변화하며, 다양한 상 구조와 격자 왜곡에 의한 상전이온도와 전도도의 변화 그리고 거대 자기저항(colossal magnetoresistance) 특성을 나타낸다 [3]. 이러한 특성을 이용하여 자기열량소자, 자기센서, 비휘발성 메모리소자, 스핀트로닉스 소자 및 온도 센서로의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [4]. LSMO 박막의 전자기적 특성은 격자-전하-스핀의 상호작용에 의존하며, 열처리 온도, 소결 분위기, 기판의 종류 등에 대해 민감한 영향을 받는다. ABO_3 페로브스카이트 구조를 갖는 LSMO의 경우, 이온 반경이 다른 Sr^{2+} 가 La^{3+} 에 치환됨에 따라 국부적 조성의 변화와 함께 산소 6배위의 8면체 구조의 내부에 위치한 Mn 이온의 전하 규칙 상태(charge ordering state)의 변화에 의해 인접한 산소와의 Mn-O 결합 거리와 Mn-O-Mn 결합 각도의 변화에 의해 전도도 특성이 크게 변화한다. 특히 orthorhombic 결정구조를 갖는 반금속성의 강자성체 특성을 갖는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 는 다른 망간계 산화물과 비교하여 약 $T_c \approx 373$ K의 높은 큐리온도와 낮은 비저항 특성을 나타내며 [5], 우수한 자기기적 특성을 이용하여 보로미터형 적외선 검출기 또는 자기열량소자로서의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [6].

본 연구에서는 상온 부근에서 온도에 따라 민감한 전기저항 변화 특성을 갖는 LSMO 물질을 이용하여 실온에서 동작 가능한 서미스터 소자로서의 응용 가능성을 고찰하고자 한다. 특히 호핑전도에 영향을 미치는 단위 격자구조의 변화를 최소화하고, 원자가 변화에 의한 영향을 관찰하기 위해 이온 반경이 동일한 Fe^{3+} 를 Mn^{3+} 에 치환시킨 $(La_{0.7}Sr_{0.3})(Mn_{1-x}Fe_x)O_3$ (LSMFO) 박막을 제작하였으며, 조성 변화에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

제작단가가 저렴하고 저온에서 대면적의 박막 제작이 가능하며, 다성분계 박막 제작 시 조성의 균일성이 우수한 솔-젤법을 이용하여 $(La_{0.7}Sr_{0.3})(Mn_{1-x}Fe_x)O_3$ ($x = 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 전구체 용액을 제작하였다. 출발원료로써 La-아세테이트[$La(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$], Sr-아세테이트[$Sr(CH_3CO_2)_2$], Mn-아세테이트[$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$], 그리고 Fe-아세테이트[$Fe(C_2H_3O_2)_2$]를 사용하였으며, 용매는 아세트산(CH_3COOH)과 증류수를 이용하였다. Fe 조성에 따라 합성된 LSMFO 용액을 24시간 동안 에이징 처리한 후, 시린지 필터($\phi=0.3 \mu m$)를 사용하여 Pt/Ti/

SiO_2/Si 기판 위에 500 rpm에서 5초 그리고 4,000 rpm에서 30초간 스핀 코팅하였다. 코팅된 박막에 대해 각각 $200^\circ C$ 에 5분 건조와 $400^\circ C$ 에 10분 열처리를 하였으며, 이러한 코팅-건조-열처리 과정을 총 6회 반복한 후, $800^\circ C$ 에서 1시간 동안 소결하였다. LSMFO 박막의 구조적 특성을 관찰하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD), 전계방사 주사 전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM), X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 특성을 측정하였다. 그리고 LSMFO 박막에 DC 스퍼터링법으로 Pt ($\phi=500 \mu m$) 상부전극을 증착한 후, LCR 미터 (PM-6036, Fluke)와 일렉트로 미터(Keithley 6517A, USA)를 이용하여 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LSMFO 박막의 Fe 첨가량에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 orthorhombic 결정구조를 나타내었으며, Fe 첨가량에 따른 (11) 피크의 세기 및 FWHM 등 결정학적 특성 변화는 나타나지 않았다. 일반적으로 ABO_3 페로브스카이트 결정구조를 갖는 LSMO의 구조적 안정성은 A-자리와 B-자리에 위치한 양이온과 산소이온의 크기로 표현되는 관용계수(t , tolerance factor)에 의존한다 [7]. LSMFO의 경우 A-자리에 위치한 La^{3+} (0.117 nm) 이온에 대해 이온 반경이 큰 Sr^{2+} (0.132 nm) 이온을 부분적 치환

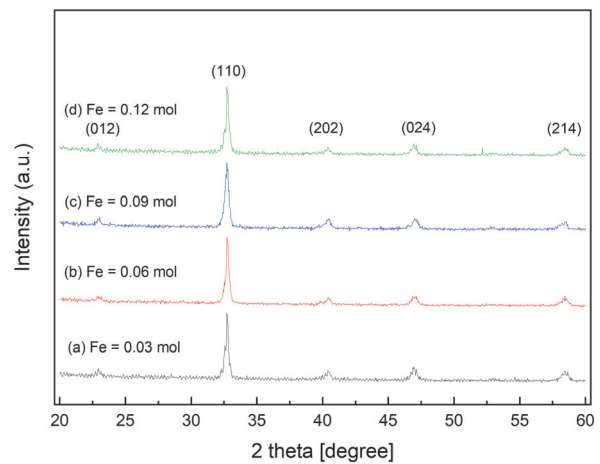


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LSMFO thin films.

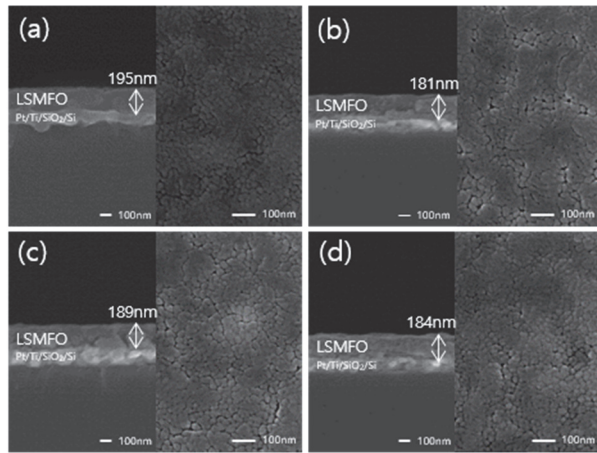


Fig. 2. Surface and cross-sectional SEM micrographs of LSMFO thin films: (a) Fe=0.03 mol, (b) Fe=0.06 mol, (c) Fe=0.09 mol, and (d) Fe=0.12 mol.

과 B-자리에 이온 반경이 작은 Mn^{3+} (0.0645 nm), Fe^{3+} (0.0645 nm) 이온의 분포로 인해 orthorhombic 결정구조를 나타내었다.

그림 2는 LSMFO 박막의 Fe 첨가량에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 약 18~20 nm의 평균 결정립 크기를 갖는 granule 모양의 균질한 표면 미세구조를 나타내었다. Debye-Scherrer 방정식을 이용하여 (110) X-선 회절 피크로부터 결정립 크기를 계산한 결과 모든 시편에서 약 18.5 nm의 크기를 나타내었으며, 여러 개의 미세 결정립이 결합/성장하여 결정립을 형성한 것으로 판단된다. 6회 코팅한 박막의 평균 두께는 약 181~190 nm이었다.

그림 3은 LSMFO 박막의 Fe 첨가량에 따른 Mn $2p_{3/2}$ 궤도(a)와 Fe $2p_{3/2}$ 궤도(b)에 대한 XPS 분석을 나타낸 것이다. Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} 이온의 결합 에너지는 각각 약 640.3~640.4 eV, 641.4~641.5 eV, 643.0~643.2 eV를 나타내었으며, Fe^{2+} , Fe^{3+} 이온의 결합 에너지는 각각 709.3~709.4 eV, 711.2~711.3 eV를 나타내었다. Fe 첨가량이 증가할수록 Mn^{3+}/Mn^{4+} 비는 감소하였으며, Fe^{2+}/Fe^{3+} 비는 증가하는 경향을 나타내었다. Fe^{3+} 의 이온 반경은 Mn^{3+} 와 매우 유사하기 때문에 페로브스카이트의 B-자리로의 치환이 용이하며, 6개의 무질서한 Mn-O와 Fe-O 결합을 통해 $(Mn,Fe)O_6$ 산소 8면체 구조를 형성한다. 따라서 Mn^{3+} 와 Fe^{3+} 전이금속 간의 상호작용을 고려하면, Fe 첨가량에 따른 단위 격자의 Jahn-Teller 왜곡의 발생은 매우 작을 것으로 기대된다 [8]. 일반적으로 호핑전도를 하는 페로브스카이트 결정구조를 갖는 Mn-계 또는 Fe-계 화합

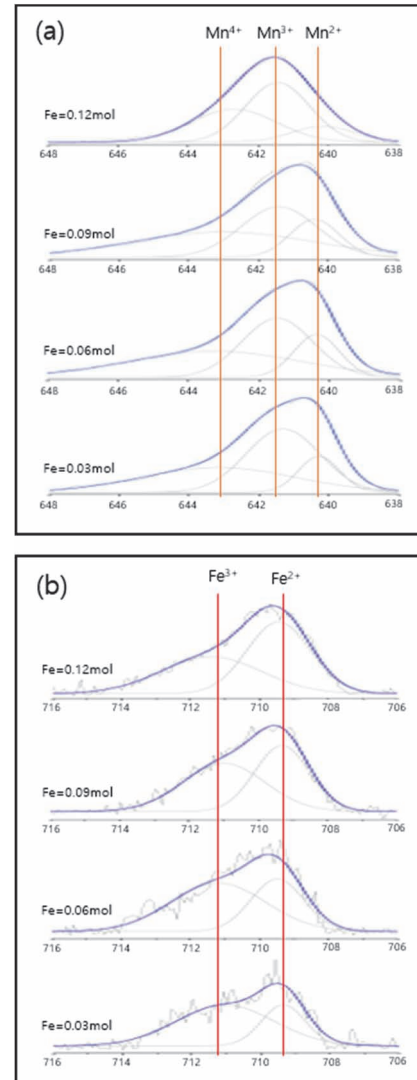


Fig. 3. XPS narrow scans of (a) Mn $2p_{3/2}$ and (b) Fe $2p_{3/2}$ of LSMFO thin films with variation of Fe contents.

물의 경우 전기전도는 전자가 산소 이온을 매개로 하여 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 또는 $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ 사이의 이동에 의해 발생하며, Mn^{3+}/Mn^{4+} 또는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비가 1인 경우에 높은 전도도를 나타낸다 [9]. 그림 3(a)의 Fe가 0.12 mol 첨가된 시편의 Mn^{4+} 피크는 약 0.2 eV 낮은 결합 에너지측으로 이동하였으며, 이는 시편의 두께, 표면상태 등 구조적 차이에 기인한 것으로 사료된다.

그림 4는 LSMFO 박막의 온도와 Fe 첨가량에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 온도가 증가함에 따라 비저항이 선형적으로 증가하는 금속성 PTCR (positive temperature coefficient of resistance) 특성을 나타내

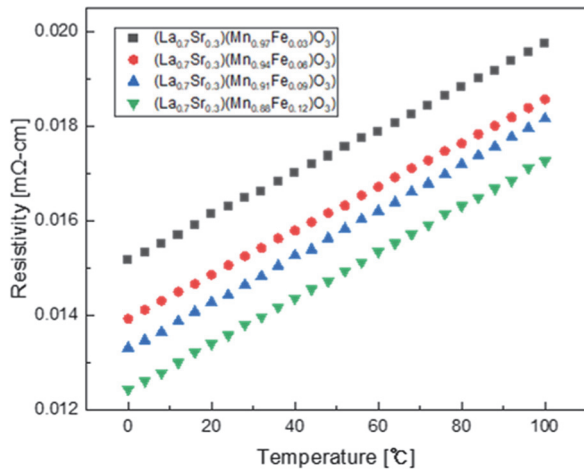


Fig. 4. Resistivity of LSMFO thin films with variation of Fe contents.

었으며, 이는 온도 증가에 따른 페로브스카이트 구조의 격자 산란이 증가함에 따른 Mn(Fe)-O 결합 거리의 증가와 결합 각도의 무질서에 따른 호핑(hopping) 확률의 감소에 의한 것으로 사료된다. Fe 첨가량이 증가함에 따라 LSMFO 박막의 비저항은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 그림 2와 그림 3에서 고찰한 바와 같이, Mn^{3+} 와 Fe^{3+} 의 이온 반경이 매우 유사함에 따라 이온 치환에 따른 산소 8면체 MnO_6 구조의 Jahn-Teller 왜곡이 발생하지 않으며, Fe^{2+} -O- Fe^{3+} 결합 간의 호핑전도에 의해 비저항이 감소한 것으로 판단된다 [10]. $(La_{0.7}Sr_{0.3})(Mn_{0.88}Fe_{0.12})O_3$ 박막은 25°C에서 0.0136 mΩ-cm의 양호한 비저항 특성을 나타내었다.

그림 5는 LSMFO 박막의 Fe 첨가량에 따른 (a) 저항의 온도계수[temperature coefficient of resistance, $TCR(\alpha) = (1/R_T)(dR_T/dT)$: R_T 은 T (°C)에서의 저항값]와 (b) $B_{25/65}$ -정수 [$B_{25/65} = (\ln R_1 - \ln R_2)/(1/T_1 - 1/T_2)$, R_1 과 R_2 는 각각 T_1 (25°C)와 T_2 (65°C)에서의 저항]를 나타낸 것이다. 서미스터 소자를 온도 센서로 응용하기 위해서는 온도가 증가함에 따라 캐리어의 증가 또는 단위 격자의 산란에 의한 저항의 증감 비율을 나타내는 저항의 온도계수와 온도에 따른 저항 변화의 민감성을 나타내는 $B_{25/65}$ -정수는 높은 값이 요구된다. Fe 첨가량이 증가함에 따라 LSMFO 박막의 TCR과 $B_{25/65}$ -정수는 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 4에서 고찰한 바와 같이, 이온 반경이 유사한 Fe^{3+} 가 Mn^{3+} 에 치환됨에 따라 단위 격자의 왜곡은 발생하지 않은 반면, 인접한 FeO_6 산소 8면체 구조의 Fe^{2+} -O- Fe^{3+} 사이에서 호핑전도 증가에 의해 온도 변화에 따른 전기저항 특성이 민감하게 변화하기 때문으로 사료된다. $(La_{0.7}Sr_{0.3})$

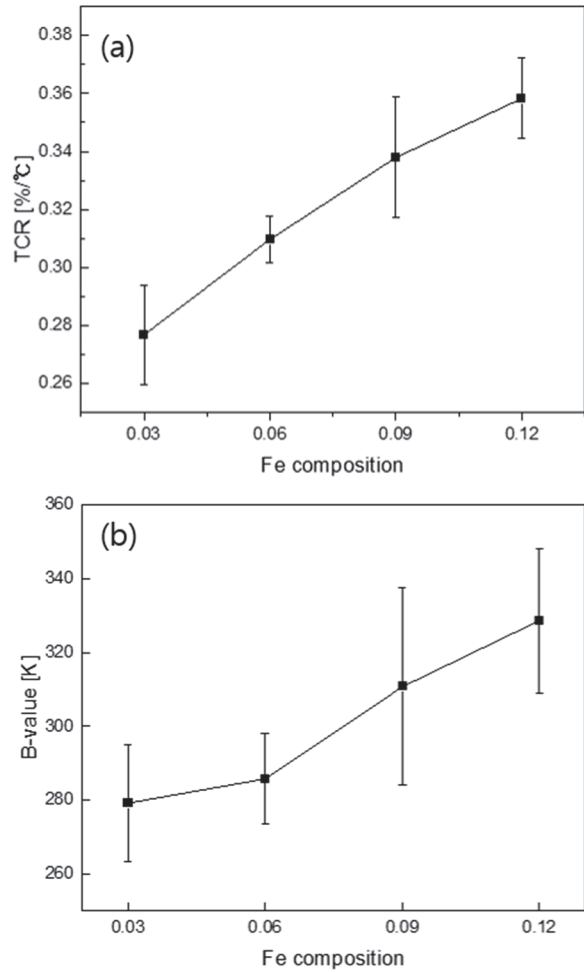


Fig. 5. (a) TCR and (b) $B_{25/65}$ -value of LSMFO thin films with variation of Fe contents.

$(Mn_{0.88}Fe_{0.12})O_3$ 박막에서 TCR과 $B_{25/65}$ -정수는 각각 0.358%/°C와 328 K의 양호한 특성을 나타내었다.

불순물이 첨가된 $LaMnO_3$ 시스템의 전하 전달 특성은 불순물의 전자구조와 치환된 상태에서 격자구조의 변화 등을 고려해야 하며, 일반적으로 불순물이 치환되면 단위 격자 내에 캐리어를 제한시키는 경향이 있다 [9]. 온도 변화에 따른 3차원적 호핑에 대한 전기저항의 온도 특성은 다음과 같은 Mott의 가변 범위 호핑(variabel-range hopping, VRH) 모델로 표현된다 [11]. $\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$, 여기서 ρ 는 비저항, T_0 는 페르미 에너지 부근에서 상태밀도로 표현되는 Mott 특성온도 그리고 T는 온도이다. 그림 6은 LSMFO 박막의 Fe 첨가량에 따른 비저항의 $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ 곡선을 나타낸 것이다. 측정온도 범위에서 모든 시편의 비저항 특성은 비교적 양호한 선형성을 나타내었으며,

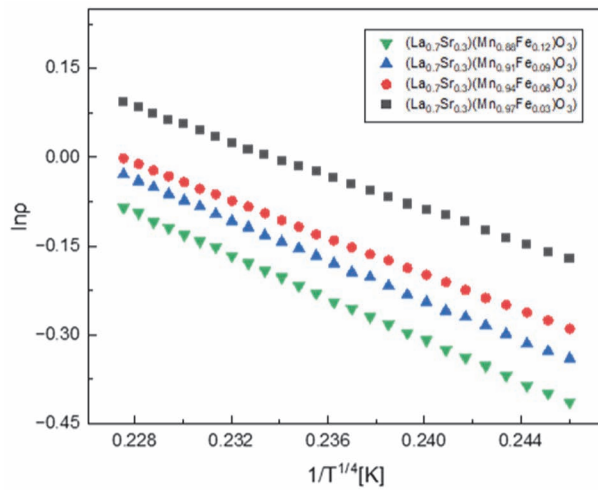


Fig. 6. Plot of $\ln\rho$ versus $T^{-1/4}$ of the resistivity of LSMFO thin films with variation of Fe contents.

LSMFO의 호핑 전도는 Mn-O 또는 Fe-O 결합에 의해 형성된 (Mn,Fe)O₆ 산소 8면체의 3차원적 결합을 통해 무질서하게 분포된 인접 자리로의 캐리어 이동에 의해 이루어졌기 때문에 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 Fe 첨가 조성에 따른 (La_{0.7}Sr_{0.3})(Mn_{1-x}Fe_x)O₃ 박막의 구조적, 전기적 특성을 측정하여 온도 센서로의 응용 가능성을 고찰하였다. 모든 시편에서 우선 배향성이 없는 다결정성 orthorhombic 결정구조를 나타내었으며, granule 모양의 균질한 미세구조를 나타내었다. XPS 분석 결과, Fe 첨가량이 증가함에 따라 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 비는 감소하였으며, Fe²⁺/Fe³⁺ 비는 증가하는 경향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 선형적으로 증가하는 금속성 PTCR 특성을 나타내었으며, Fe 첨가량이 증가함에 따라 TCR 특성과 온도에 따른 저항 변화의 민감성을 나타내는 B_{25/65}-정수는 증가하는 경향을 나타내었다. LSMFO 박막은 다양한 불순물의 첨가 및 다결정성 특성에 기인하여 VRH 전기전도 특성을 나타내었다.

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) (2021R111A3052426), 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] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- [2] A. Elghoul, A. Krichene, N. C. Boudjada, and W. Boujelben, *Ceram. Int.*, **44**, 12723 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.075>
- [3] D. Grossin and J. G. Noudem, *Solid State Sci.*, **6**, 939 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.06.003>
- [4] C.R.H. Bahl, D. Velázquez, K. K. Nielsen, K. Engelbrecht, K. B. Andersen, R. Bulatova, and N. Pryds, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 121905 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3695338>
- [5] R. Maezono, S. Ishihara, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B*, **58**, 11583 (1998).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11583>
- [6] Y. M. Nikolaenko, I. S. Maksimov, Y. V. Medvedev, A. N. Ulyanov, and A. M. Grishin, *Acta Phys. Pol., A*, **97**, 991 (2000).
doi: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.97.991>
- [7] A. Elghoul, A. Krichene, and W. Boujelben, *J. Phys. Chem. Solid*, **98**, 263 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2016.07.021>
- [8] Y. Jia, R. V. Chopdekar, E. Arenholz, A. T. Young, M. A. Marcus, A. Mehta, and Y. Takamura, *Phys. Rev. B*, **92**, 094407 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.094407>
- [9] V. S. Zakhvalinskii, R. Laiho, A. V. Lashkul, K. G. Lisunov, E. Lähderanta, Y. S. Nekrasova, P. A. Petrenko, and V. N. Stamov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 015802 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/1/015802>
- [10] W. Khan, A. H. Naqvi, M. Gupta, S. Husain, and R. Kumar, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054501 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3615720>
- [11] N. F. Mott, *Metal Insulator Transitions* (Taylor and Francis, London, 1990).