

온도 센서용 $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 세라믹스의 구조적, 전기적 특성

최용석¹, 김영곤² , 이성갑^{1,3} 

¹ 경상국립대학교 나노신소재공학부 세라믹공학전공

² 조선이공대학 전자과

³ 경상국립대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구원

Structural and Electrical Properties of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Ceramics for Temperature Sensors

Yong-Seok Choi¹, Young-Gon Kim², and Sung-Gap Lee^{1,3}

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

²Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

³Research Institute for Green Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received May 27, 2025; Revised June 11, 2025; Accepted June 11, 2025)

Abstract: The composite specimens of $(1-x)(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.05 \sim 0.3$) were synthesized using the conventional solid-state reaction method, and the sintering temperature and time were 1,300°C and 3 hours, respectively. As a result of observing the structural characteristics, the crystal structure of LSMO-BT solid solution was shown in which the rhombohedral LSMO phase and the tetragonal BT phase were separated and distributed, respectively. And fine grains having relatively small and uniformly distributed grains with sizes ranging from approximately 0.4 to 0.5 μm and pores within the specimens were observed. Notably, variations in the BT content did not significantly affect the grain size or porosity distribution, and a relative density of about 90% or more was shown. The resistivity, temperature coefficient of resistance (TCR), and $B_{25/65}$ -value of the 0.7LSMO-0.3BT specimen at room temperature showed the highest values of 1.94 $\Omega\text{-cm}$, 0.292 $\%/^\circ\text{C}$, and 464 K, respectively. The resistivity behavior of the LSMO-BT composites matched well with the small polaron hopping conduction model.

Keywords: (La,Sr)MnO₃, BaTiO₃, Hopping conduction, Resistivity, Temperature sensors

1. 서론

✉ Young-Gon Kim; kimyg@cst.ac.kr

Sung-Gap Lee; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2025 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.

페로브스카이트 결정구조를 갖는 Mn계 $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ae}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+} \dots$) 세라믹스는 La^{3+} 와 치환되는 알카리토류 이온의 종류와 양에 따라 구조적, 물리적 특성이 큰 영향을 받으며, 치환량에 따라 절연성의 반강자성

체에서 낮은 전기 비저항을 갖는 금속성 강자성체로 변화하는 특성을 가지고 있다 [1,2]. 특히 La^{3+} 의 일부를 Sr^{2+} 로 치환시킨 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO)는 전기적 중성을 유지하기 위해 Mn^{4+} 가 Mn^{3+} 로 변환됨에 따라 산소이온을 매개로 한 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 사이의 전자 교환에 의한 이중 교환 상호작용(double exchange reaction)이 발생하며 [3,4], 자기장 인가에 따라 저항이 크게 변화하는 거대 자기저항(colossal magnetoresistance) 효과를 나타낸다. 이러한 전자기적 특성을 이용하여 스핀트로닉스, 자기냉각소자, 자성센서 및 연료전지용 전극재료 등으로의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [5]. 최근에는 많은 연구자에 의해 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (PZT/LSMO), $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (BST/LSMO) 등과 같은 강유전체/강자성체 다층 박막의 구조적, 전자기적 특성 및 응용에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며 [6,7], 다층 다강체 터널접합(multiferroic tunnel junction) 구조를 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막 [8]과 $\text{Co}/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막 [9]의 강자성체와 강유전체 계면에서의 특성을 이용한 비휘발성 메모리스트 소자의 응용을 위한 연구가 발표되고 있다.

BaTiO_3 세라믹스는 상온에서 정방정계 결정구조와 약 130°C 의 큐리온도를 갖는 대표적인 강유전체이다. 일반적으로 높은 유전상수와 우수한 압전특성을 나타내고 있으며, 최근에는 비납(Pb)계 전자세라믹 재료로서 다층 세라믹 커패시터(multilayer ceramic capacitor, MLCC), 센서 및 액츄에이터 등 환경 친화적인 고성능 압전소자 및 전자소자에 활용되고 있다 [10].

본 연구에서는 고상 반응법을 이용하여 강자성의 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ 와 강유전성의 BaTiO_3 를 혼합한 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3-\text{BaTiO}_3$ (LSMO-BT) 시편을 제작하였으며, BT의 자발분극 특성이 LSMO의 전도현상에 미치는 영향을 고찰하여 온도센서로서의 응용 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3 , BaCO_3 , TiO_2 시료를 $(1-x)$ LSMO- x BT ($x=0.05-0.3$) 조성식에 따라 칭량한 후, 지르코니아 볼과 에틸 알코올을 이용하여 24시간 동안 습식 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 850°C 에서 2시간 동안 하소하였으며, 3 wt%의 PVA (polyvinyl alcohol) 바인더를 첨가한 후, 유압프레스를 이용하여 2000 psi 압력으로 1차 성형을, 냉간 정수압 프레스를 이용하여 150 Mpa 압력으로 2차 성형을 하였다. 성형된 시편을 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속

도로 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하였으며, X-선 회절기(XRD, D8, Bruker)와 전계 방출형 주사 전자 현미경(FE-SEM, XL30S, Philips)을 이용하여 구조적 특성을 관찰하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위해 양면에 스크린 프린팅법으로 Ag 전극을 형성한 후, LCR 미터(PM-6036, Fluke)와 전위계(Keithley 6517A)를 이용하여 조성과 온도 변화에 따른 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $(1-x)$ LSMO- x BT 시편의 BT 조성비에 따른 X-선 회절 모양을 나타낸 것이다. 동일한 산소 8면체의 페로브스카이트 결정구조를 갖는 능면체정계 LSMO와 정방정계 BT를 고상 반응법을 이용하여 LSMO-BT 복합체를 제작하는 경우 시편 소결시 이온의 확산에 의해 LSMO상과 BT상이 서로 중첩된 회절 피크를 갖는 고용체의 미세구조를 갖는 것으로 사료된다 [11].

그림 2는 0.95LSMO-0.05BT 시편의 파단면을 나타낸 것이며, 약 $0.4-0.5\ \mu\text{m}$ 의 비교적 작고 균일한 크기를 갖는 미세 결정립과 시편 내부의 기공이 관찰되었다. La^{3+} 의 일부가 Sr^{2+} 로 치환됨에 따라 전기적 중성상태를 유지하기 위해 산소 공극자의 발생과 페로브스카이트 단위격자의 왜곡에 의해 작은 결정립 크기를 나타낸 것으로 사료되며, BT의 조성비에 따른 결정립 크기와 기공 분포 등의 미세구조 변화는 관찰되지 않았다 [12].

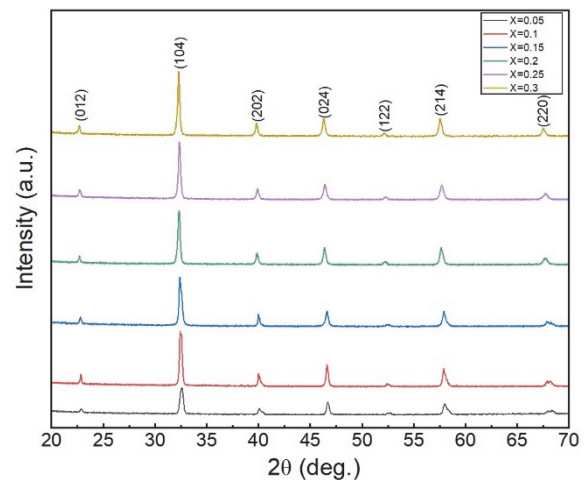


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(1-x)$ LSMO- x BT specimens.

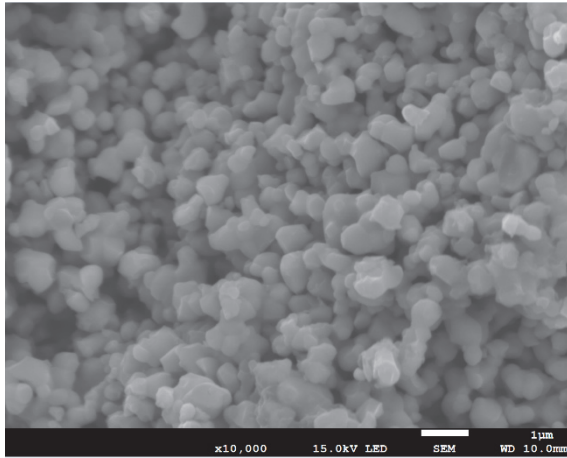


Fig. 2. Microstructure of 0.95LSMO-0.05BT specimen.

그림 3은 (1-x)LSMO-xBT 시편의 BT 조성비에 따른 소결밀도를 나타낸 것이며, BT 조성비가 증가함에 따라 소결밀도는 완만하게 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 약 6.227 g/cm³의 이론밀도를 갖는 LSMO [13]에 6.02 g/cm³의 이론밀도를 갖는 BT [14]의 조성비가 증가하기 때문으로 사료되며, 모든 시편에서 약 90% 이상의 상대밀도 특성을 나타내었다. 일반적으로 LSMO 시편의 경우 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ 등과 같은 물질에 비해 다소 낮은 소결밀도 특성을 나타내며 [15], 우수한 안정성과 재현성을 갖는 온도센서로의 실용화를 위해서는 시편 제조공정 및 소결 조건의 변화, 저융점 불순물의 첨가 등 소결밀도 향상을 위한 추가적 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 4는 (1-x)LSMO-xBT 시편의 BT 조성비와 온도에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 경향을 나타내었으며, BT 조성비가 증가함에 따라 비저항의 증가 및 온도에 따른 비저항의 감소율이 증가하는 특성을 나타내었다. 일반적으로 LSMO는 MnO₆ 단위 격자구조에서 산소이온을 매개로 한 Mn³⁺-O-Mn⁴⁺ 간의 전자의 이동에 의해 전기전도현상이 발생한다. LSMO-BT 복합체의 경우 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 원자가 천이에 의해 발생한 전자는 구조적 무질서성을 갖는 LSMO/BT 결정입계에 포획되며, 온도가 증가함에 따라 열적 에너지에 의해 입계에 포획되었던 전자가 여기됨에 따라 비저항이 감소하는 특성을 나타낸다 [16]. 또한 강유전성 BT 조성비가 증가함에 따라 자발분극에 의해 결정립 표면에 전자 포획의 증가에 따른 비저항의 증가와 온도 증가에 따른 자발분극의 감소와 열적 여기에 의해 비저항 감소의 기울기가 증가하는 것으로 사료된다 [17]. 0.7LSMO-0.3BT 시편은 상온에서 1.94 Ω-cm의 최대 비저항 특성을 나타내었다.

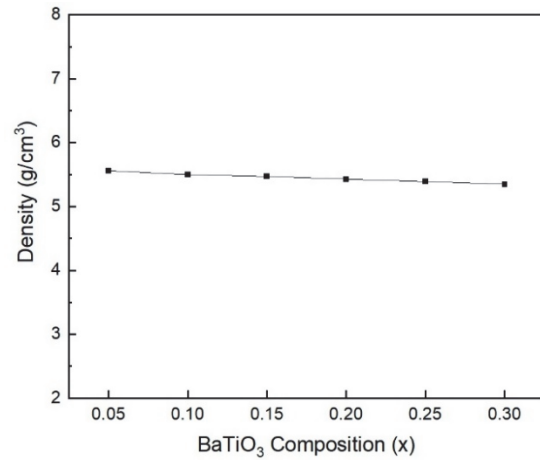


Fig. 3. Sintered density of (1-x)LSMO-xBT specimens.

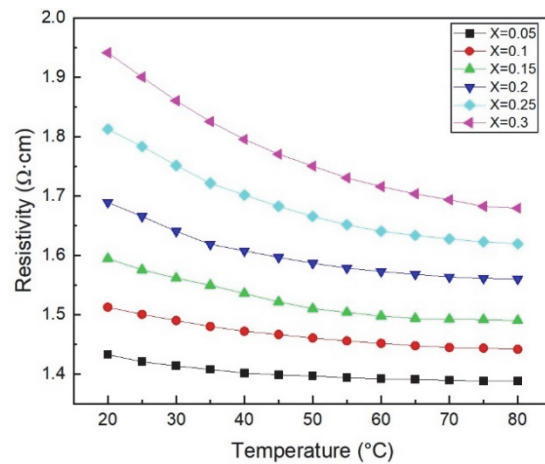


Fig. 4. Resistivity of (1-x)LSMO-xBT specimens with variation of temperature.

그림 5는 (1-x)LSMO-xBT 시편의 BT 조성비에 따른 TCR과 B_{25/65}-정수를 나타낸 것이며, TCR과 B_{25/65}-정수는 각각 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$TCR = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} [\%/^{\circ}C] \quad (1)$$

$$B = \frac{\ln(R_1/R_2)}{(1/T_1)-(1/T_2)} [K] \quad (2)$$

여기서, R₁과 R₂는 각각 절대온도 T₁ T₂에서의 저항값이다. BT 조성비가 증가함에 따라 온도 변화에 따른 저항변화의 민감성을 나타내는 TCR과 B_{25/65}-정수 특성이 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 4의 비저항 특성에서

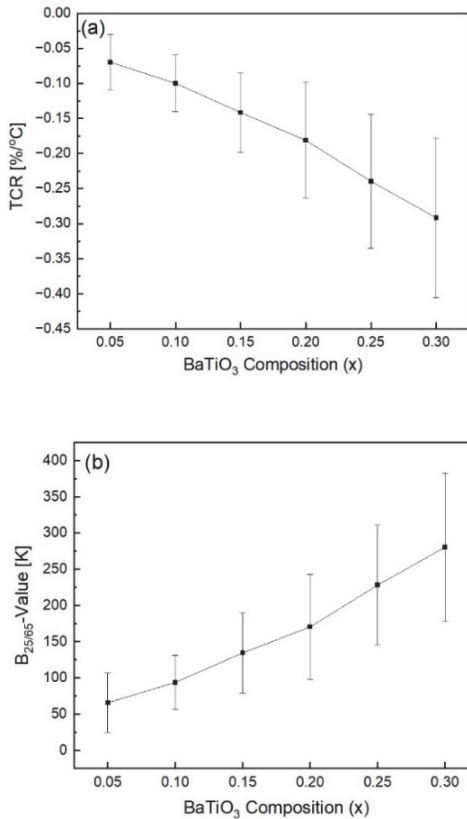


Fig 5. (a) TCR and (b) $B_{25/65}$ -value of (1-x)LSMO-xBT specimens.

고찰한 바와 같이, LSMO-BT 복합체의 전기전도 특성은 다결정성 결정입계와 강유전성 BT 표면에서의 전하 분포에 큰 영향을 받으며, BT의 조성비가 증가할수록 전기적 중성상태를 유지하기 위해 결정립 표면에서 자발분극과 자유 전하와의 결합이 증가한다. 따라서 LSMO-BT 복합체는 온도가 증가함에 따라 LSMO의 열적 에너지에 의한 전하의 여기와 함께 BT의 자발분극의 감소 특성에 의해 온도 변화에 따른 전기저항이 민감하게 영향을 받는 것으로 사료된다. BT의 조성비가 증가함에 따라 TCR과 $B_{25/65}$ -정수의 편차가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 그림 3의 소결밀도 특성에서 고찰한 바와 같이 시편의 치밀화를 위한 추가적 연구를 통해 개선할 수 있을 것으로 판단된다. 상온에서 0.7LSMO-0.3BT 시편의 TCR $B_{25/65}$ -정수는 각각 0.292 %/°C, 464 K이었다.

강자성과 강유전성 복합체인 LSMO-BT의 경우 전하 이완(charge relaxation) 시간 차이에 의해 계면에서 전하의 축적/공핍 현상이 발생하며, Mn^{3+}/Mn^{4+} 이온의 천이에 의한 축퇴 전자상태에 의한 Jahn-Teller 효과에 의해 국부 준위로의 전하 호핑 전도현상이 발생한다 [18]. 특히 전

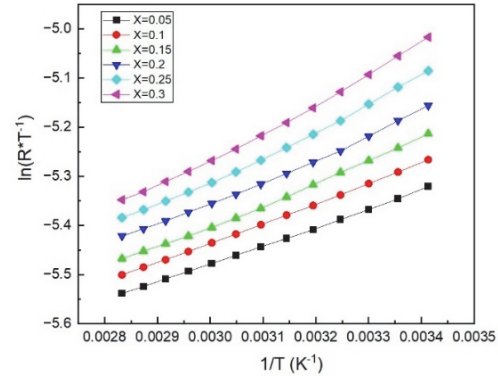


Fig. 6. Plot of $\ln(R/T)$ vs $1/T$ of (1-x)LSMO-xBT specimens.

하 캐리어가 결정격자의 변형과의 상호작용에 의해 국부된 준위에 분포하며, 열 에너지에 의해 활성화된 전하가 인접 사이트로 이동하는 small polaron 호핑 전도기구 특성을 나타낸다. 식 (3)은 polaron 전송 모델을 수학적으로 나타낸 것이며, 여기서 ρ_0 는 비저항 계수, 볼쯔만 상수, 그리고 polaron의 활성화에너지이다 [19].

$$\rho(T) = \rho_0 T \exp(E_a/k_B T) \quad (3)$$

그림 6은 (1-x)LSMO-xBT 시편의 BT 조성비에 따른 $\ln(R/T)$ vs $1/T$ 특성을 나타낸 것이며, 모든 시편은 비교적 양호한 선형성의 기울기를 나타내었다. LSMO-BT 복합체는 강유전성 BT의 자발분극 특성에 의해 계면에서 전하의 불균일 분포 및 단위격자의 3차원적 왜곡이 발생함에 따라 열적 에너지에 의해 여기된 전하가 MnO_6 산소 8면체 구조를 갖는 Mn-O-Mn의 인접한 국부 준위로 이동하는 small polaron 호핑 전도특성을 나타내는 것으로 사료된다 [20]. BT의 조성비가 x=1.5 이상인 시편의 경우, 약 44~49°C의 온도범위에서 곡선의 기울기가 변화하였으며, BT 조성비가 증가함에 따라 저온측의 기울기가 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 6의 기울기는 활성화에너지를 의미하며, 상전이 온도 이하에서 BT의 조성비가 증가할수록 자발분극에 의한 LSMO/BT 계면에서 전하의 축적과 공핍 현상에 의해 전위장벽이 증가하기 때문으로 사료된다 [21].

4. 결론

본 연구에서는 BaTiO₃의 조성비에 따른 (1-x)(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO₃-xBaTiO₃ (LSMO-BT) 시편을 고상 반응법으

로 제작하였으며, 구조적, 전기적 특성을 측정하여 온도센서로의 응용 가능성을 고찰하였다. LSMO와 BT 각각의 상이 분리되어 분포하는 고용체의 결정구조를 가지고 있으며, BT의 조성비에 따른 결정립 크기와 기공 분포 등의 미세구조 변화는 관찰되지 않았다. 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 경향을 나타내었으며, BT 조성비가 증가함에 따라 비저항의 증가 및 온도에 따른 비저항의 감소율이 증가하는 특성을 나타내었다. LSMO-BT의 전기전도 특성은 다결정성 결정입계와 강유전성 BT의 자발분극에 의한 결정립 표면에서 전하의 불균일 분포 및 단위격자의 3차원적 왜곡에 의한 small polaron 호핑 전도특성을 나타내었다.

ORCID

Young-Gon Kim
Sung-Gap Lee

<https://orcid.org/0009-0007-6563-066X>
<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 (RS-2020-NR049575). This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2021R111A3052426).

REFERENCES

- [1] A. Hassen and P. Mandal, *J. Appl. Phys.*, **101**, 113917 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.2744476>
- [2] R. Ade and R. Singh, *AIP Adv.*, **5**, 087105 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4928284>
- [3] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- [4] J. S. Yuk, S. H. Yi, M. G. Lee, J. S. Park, Y. G. Kim, and S. G. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **37**, 164 (2024).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2024.37.2.6>
- [5] Z. Xie, C. Xu, X. Jiang, W. Zhang, M. Feng, S. Zhong, and Z. Zou, *Appl. Phys. A*, **130**, 572 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07727-w>
- [6] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, Y. Segal, J. W. Reiner, R. D. Grober, Z. Zhang, C. H. Ahn, and F. J. Walker, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 127202 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.127202>
- [7] S. Dussan, A. Kumar, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 072904 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3327889>
- [8] W. Huang, Y. W. Fang, Y. Yin, B. Tian, W. Zhao, C. Hou, C. Ma, Q. Li, E. Y. Tsymlal, C. Duan, and X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 5649 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18206>
- [9] W. Huang, Y. Lin, Y. Yin, L. Feng, D. Zhang, W. Zhao, Q. Li, and X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10422 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02150>
- [10] Y. M. Jeon, Y. N. Ji, S. Kim, J. Lee, S. H. Ryu, S. E. Lee, and J. D. Mun, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **37**, 619 (2024).
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2024.37.6.7>
- [11] D. Varshney and M. A. Dar, *J. Alloys Compd.*, **619**, 122 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.219>
- [12] A. Elghoul, A. Krichene, N. Chniba Boudjada, and W. Boujelben, *Ceram. Int.*, **44**, 12723 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.075>
- [13] M. Saleem and D. Varshney, *RSC Adv.*, **8**, 1600 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA09883A>
- [14] Y. C. Liou and Y. R. Chen, *Ceram. Int.*, **34**, 273 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.015>
- [15] Y. Hotta, C. Duran, K. Sato, T. Nagaoka, and K. Watari, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 599 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.007>
- [16] R. Trappen, A. C. Garcia-Castro, V. T. Tra, C. Y. Huang, W. Ibarra-Hernandez, J. Fitch, S. Singh, J. Zhou, G. Cabrera, Y. H. Chu, J. M. LeBeau, A. H. Romero, and M. B. Holcomb, *Sci. Rep.*, **8**, 14313 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32701-x>
- [17] N. Jedrecy, V. Jagtap, C. Hebert, L. Becerra, D. Hrabovsky, A. Barbier, and X. Portier, *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2000723 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.202000723>
- [18] Y. Chen, G. Wang, S. Zhang, X. Lei, J. Zhu, X. Tang, Y. Wang, and X. Dong, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 052910 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3552969>
- [19] S. Ben Abdelkhalik, N. Kallel, S. Kallel, T. Guizouarn, O. Peña, and M. Oumezzine, *J. Supercond. Novel Magn.*, **26**, 3171 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10948-013-2291-4>
- [20] W. H. Jung, *Phys. B Condens. Matter*, **299**, 120 (2001).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00590-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00590-1)
- [21] S. Gong, Z. H. Zhu, and Z. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 5113 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1039/C6CP08115K>